

Synthese und Eigenschaften sowie thermische
und photochemische Umlagerung von
substituierten 1-Benzothiepin-1-oxiden

von
Helmut Gaube
aus
Zwickau

1977 № 208



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548225_0049

**Synthese und Eigenschaften sowie thermische
und photochemische Umlagerung von
substituierten 1-Benzothiepin-1-oxiden**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Helmut Gaube

aus

Zwickau



Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 28. April 1977

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter: Professor Dr. H. Hofmann

Zweitberichterstatter: Professor Dr. P. v. R. Schleyer

MEINER LIEBEN EDITH

GEWIDMET

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Hofmann,
bin ich für viele wertvolle Anregungen und sein stets
förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit sehr zu Dank
verbunden.

Herrn Professor Dr. G. Hesse und Herrn Professor Dr. P. v.
R. Schleyer danke ich für die Übertragung der Verwaltung
einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Dem Universitätsbund Erlangen-Nürnberg schulde ich Dank
für die finanzielle Unterstützung bei der Beschaffung
einer Photoapparatur.

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung	1
A. THEORETISCHER TEIL	4
I. Einleitung	4
1. Thiepine	4
2. Thiepinsulfoxide	13
II. Die Darstellung substituierter 1-Benzothiepin-1-oxide	17
1. Bisherige Versuche der Synthese von 1-Benzothiepin-1-oxiden	17
2. Die Hypothese einer Stabilisierung von 1-Benzothiepin-1-oxiden durch π -Donor - Substituenten .	19
3. Synthese π -donorsubstituierter 1-Benzothiepin-1-oxide	22
3.1. Darstellung von 5-Methoxy-4-phenyl-2,3-dihydro- 1-benzothiepin-3-on-1-oxid (7) und Umwandlung in die 1-Benzothiepin-1-oxide (9) und (35)	23
3.2. Oxidation der 1-Benzothiepine (8), (24), (34) und (3) zu den 1-Benzothiepin-1-oxiden (9), (25) (35) und (21)	27
III. Theoretische Betrachtungen zum thermischen Verhalten von 1-Benzothiepin-1-oxiden	31
IV. Die thermischen Umlagerungsversuche	43
1. Die thermische Umlagerung der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide (9), (25), (35) und (21)	43

2.	Die 1-Benzothiepin - 1-Thionaphthol - Isomerisierung als Konkurrenzreaktion geeignet substituierter 1-Benzothiepine	52
2.1.	Die Isomerisierung von 3-Acetoxy-5-methoxy- 4-phenyl-1-benzothiepin (34)	52
2.2.	Die Isomerisierung von 3.5-Dimethoxy-4-phenyl- 1-benzothiepin (8)	60
2.3.	Versuche zur Isomerisierung von 5-Acetoxy-3- methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (24) und 5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (30)	63
2.4.	Mechanistische Betrachtungen der 1-Benzothiepin- 1-Thionaphthol - Isomerisierung	64
V.	Die photochemischen Isomerisierungsversuche	68
1.	Zur Theorie der photochemischen Valenz- isomerisierung von 1-Benzothiepinen und 1-Benzothiepin-1-oxiden	70
2.	Direkte und sensibilisierte Bestrahlung von sub- stituierten 4-Phenyl-1-benzothiepinen	74
2.1.	Die nichtsensibilisierten Photoumlagerungen	77
2.2.	Die sensibilisierten Photoumlagerungen	83
3.	Die photochemische Umlagerung von 3.5-Dimethoxy- 4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (9)	85
VI.	Diskussion der Spektren	95
1.	Die Spektren der 1-Benzothiepine, 1-Benzo- thiepin-1-oxide und 1-Benzothiepin-1.1-dioxide .	95
1.1.	$^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren	95
1.2.	UV-Spektren	106
1.3.	Massenspektren	108
2.	Die Spektren der Photoprodukte	109
2.1.	$^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren	109
2.2.	UV-Spektren	120
2.3.	Massenspektren	122

3. ^1H -NMR- und IR-Spektren der Naphthalin-Derivate . 123

B. EXPERIMENTELLER TEIL 127

Allgemeines 127

Darstellung substituierter 4-Phenyl-1-benzothiepine . 129

Synthese substituierter 4-Phenyl-1-benzothiepin-
1-oxide 133

Darstellung der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1,1-dioxide . 139

Produkte der thermischen Umlagerung substituierter
4-Phenyl-1-benzothiepine und 4-Phenyl-1-benzo-
thiepin-1-oxide 143

Photochemische Isomerisierung der 4-Phenyl-1-benzo-
thiepine 150

Oxidation der Photo-Isomeren von 3,5-Dimethoxy-
4-Phenyl-1-benzothiepin, (14) und (15), zu Sulfoxiden
und Sulfonen 157

Photo-Umlagerung von 3,5-Dimethoxy-4-phenyl-
1-benzothiepin-1-oxid 161

LITERATURVERZEICHNIS 164

Z u s a m m e n f a s s u n g

Diese Arbeit gibt zunächst einen allgemeinen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Chemie, die sich mit der Darstellung und den Eigenschaften von Thiepinen beschäftigt. Dabei wird im Gegensatz zu der Tatsache, daß ein monocyclisches Thiepin bislang wahrscheinlich nicht isoliert werden konnte, deutlich, daß auf dem Gebiet der benzoanellierten Thiepine vor allem in jüngster Zeit bedeutende Fortschritte erzielt wurden. Dies betrifft insbesondere die 1-Benzothiepine, die in ihren Eigenschaften von allen anderen Vertretern dieser Art denjenigen monocyclischer Thiepine am ähnlichsten sein sollten.

Neben den 1-Benzothiepinen waren auch entsprechende 1-Benzothiepin-1-oxide das Ziel vieler Darstellungsversuche, die jedoch bis auf die Synthesen in dieser Arbeit alle erfolglos blieben, da es nicht gelang, die aus den Thiepinsulfoxiden leicht verlaufende Schwefelmonoxid-Eliminierung zu verhindern.

Nach einer Übersicht über die bislang bekannt gewordenen

erfolglosen Versuche zur Darstellung von 1-Benzothiepin-1-oxiden wird unter der Annahme, daß Donorsubstituenten wie bei den 1-Benzothiepinen auch bei den entsprechenden Sulfoxiden eine Zunahme ihrer thermischen Stabilität bewirken, ein Syntheseplan entwickelt, der zur Isolierung von vier 1-Benzothiepin-1-oxiden mit verschiedenem Substitutionsmuster führt. Ihre Struktur wird u.a. durch die Weiteroxidation zu entsprechend substituierten 1-Benzothiepin-1,1-dioxiden und durch thermische Umlagerung in Naphthaline bewiesen. Bei der Darstellung einiger der 1-Benzothiepin-1-oxide werden zwei verschiedene Wege beschritten, nämlich einmal die Einführung der Sulfoxid-Funktion auf einer Vorstufe und zum anderen die direkte Oxidation der 1-Benzothiepine.

Nach allgemeinen Überlegungen zum Mechanismus der thermischen Umlagerung von 1-Benzothiepin-1-oxiden, besonders im Vergleich zur analogen Reaktion der 1-Benzothiepine und zu der in Bezug auf Zwischenstufen weitgehend aufgeklärten 1-Benzoxepin - α -Naphthol - Umlagerung, werden Ursachen für die unterschiedliche Bereitschaft dieser 1-Benzoheterotropilidene zur thermischen Umlagerung diskutiert. Dabei spielen konformative Gegebenheiten und die Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Heteroatom und dem π -System der 7-Ringe eine Rolle.

Durch orientierende kinetische Messungen wird gezeigt, daß der thermische Zerfall der 1-Benzothiepin-1-oxide einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung folgt. Die zum Teil recht erheblichen Unterschiede in den Zerfallsgeschwindigkeiten ergeben sich aus der Art und Position der Substituenten des Heterorings. Die thermische Stabilität von 1-Benzothiepin-1-oxiden wird am C-3 und am C-5 durch Substituenten mit zunehmender Donorstärke erhöht, wobei der Einfluß gleicher

Substituenten am C-3 größer ist als am C-5.

Die nahezu unbekannte, thermisch verlaufende 1-Benzothiepin - 1-Thionaphthol - Isomerisierung geeignet substituierter 1-Benzothiepine wird an mehreren Beispielen präparativ untersucht und ein im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen stehender Mechanismus dieser Umlagerung vorgeschlagen.

Nach der Behandlung der thermischen wird die photochemische Reaktionsweise von 1-Benzothiepin-1-oxiden am Beispiel des 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxids untersucht. Dazu erschien es notwendig, zunächst den photochemischen Reaktionsverlauf des zugrundeliegenden 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepins aufzuklären, wobei in die Belichtungsversuche weitere am C-3 verschieden substituierte 5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepine einbezogen wurden. Dadurch kann nachgewiesen werden, daß 3-Donorsubstituenten die Bildung der valenzisomeren 7b-Methoxy-1-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophene im Gegensatz zu 3-Acceptorsubstituenten verlangsamten. Ein umgekehrter Substituenteneffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird bei der sich in allen Fällen anschließenden photochemischen Isomerisierung der 7b-Methoxy-1-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophene in 7b-Methoxy-2a-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophene beobachtet. Besonders die zuletzt genannte Reaktion ist durch Benzophenon sensibilisierbar. Im Verlauf der nichtsensibilisierten Bestrahlung von 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid entstehen zwei zueinander epimere 2.7b-Dimethoxy-1-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-3-oxide, die anschließend zu 2.7b-Dimethoxy-2a-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-3-oxiden isomerisieren.

A. THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung

1. Thiepine

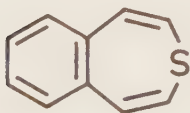
In der neueren theoretischen und präparativen organischen Chemie spielen die zum Cycloheptatrienid-7-anion isoelektro-nischen Heterotropilidene, Oxepin ($X=C$), 1H-Azepin ($X=NH$) und Thiepin ($X=S$) eine wesentliche Rolle, deren Bedeutung



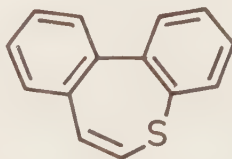
insbesondere im Hinblick auf die Oxepine und 1H-Azepine durch Arbeiten von Vogel, Hafner, Prinzbach und anderen unterstrichen worden ist ¹⁾. Demgegenüber widerstanden das Thiepin und viele seiner Derivate bis heute allen Synthesebemühungen ²⁻⁵⁾, und von den wenigen veröffentlichten Verbindungen dieser Art ^{6,7)} fehlen eindeutige Strukturbeweise. Der Grund für die mißlungenen Syntheseversuche liegt haupt-

sächlich in der thermisch außerordentlich leicht verlaufenden Schwefeleliminierung ⁸⁾ einmal entstandener Thiepine, die zu den entsprechenden Verbindungen des Benzols führt. Außer diesem Verhalten weiß man daher wenig über die Chemie monocyclischer Thiepine.

Will man die Eigenschaften des Thiepin - Systems untersuchen, so ist man auf stabilere anellierte Verbindungen dieser Klasse angewiesen, die in größerer Anzahl zugänglich gemacht worden sind. Ab 1953 wurden zuerst Vertreter des 3-Benzothiepins bekannt ⁹⁻¹²⁾, die zum Teil sehr leicht Schwefel eliminieren.

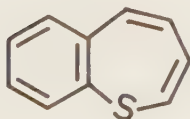


3-Benzothiepin

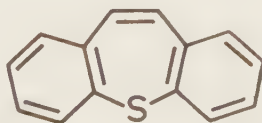


Dibenzo [bd] thiepin

Mit steigendem Anellierungsgrad wächst erwartungsgemäß auch die Stabilität solcher Thiepine. Das Dibenzo [bd]thiepin er-

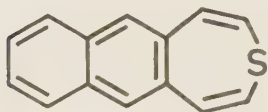


1-Benzothiepin

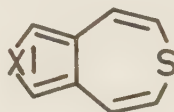


Dibenzo [bf] thiepin

gibt erst nach eintägiger Thermolyse in siedendem Xylol mit Triphenylphosphan Phenanthren ¹²⁾, das Dibenzo[bf]thiepin und einige seiner Derivate ¹³⁻¹⁵⁾ zeigen teilweise eine ähnlich hohe thermische Beständigkeit ¹⁴⁾. Aufgrund des ihnen gemeinsamen o-Divinyl-thioäther - Systems sollten 3-Benzothiepine und Naphtho[2.3-d]thiepine ¹⁶⁾ ähnliche Eigenschaften haben.

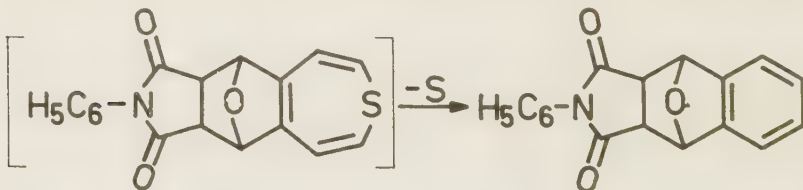


Naphtho[2.3-d]thiepin



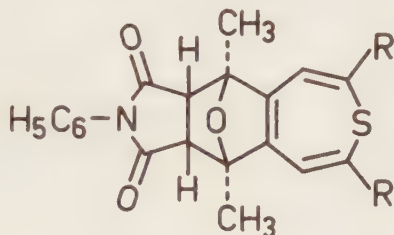
Dies kann auch für das Thieno[3.4-d]thiepin (X=S) ¹⁷⁾, für Verbindungen des Thiepino[4.5-c]pyrrols (X=NR) ¹⁸⁾ und für das Furano[3.4-d]thiepin ¹⁹⁾, die alle bemerkenswert stabil sind, gelten, obwohl es sich - wie später noch am Beispiel des Thieno[3.4-d]thiepins gezeigt werden soll - höchstwahrscheinlich um keine wirklichen Thiepine handelt.

Das Furano[3.4-d]thiepin reagiert bei Temperaturen bis -65°C mit N-Phenyl-maleinsäureimid in einer Diels-Alder Reaktion. Das dabei wahrscheinlich entstandene nichtanellierte Thiepin



wurde nicht beobachtet, sondern nur die schwefelfreien

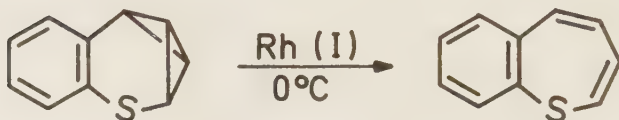
endo- und exo-Addukte ¹⁹⁾. Durch den Einsatz eines Furano-[3.4-d]thiepins mit raumerfüllenden Substituenten konnte man jedoch eine Verbindung erhalten, der man die Struktur



eines Thiepins ($R = \text{COH}(\text{CH}_3)_2$) zuschrieb ⁶⁾. Eine Schwefelabspaltung trat beim Erwärmen in Chloroform ungewöhnlicherweise erst in Gegenwart von Triphenylphosphan ein. Der angekündigte eindeutige Beweis der angegebenen Struktur auf röntgenographischem Wege steht allerdings bis heute noch aus.

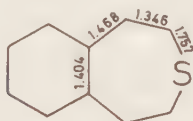
Besondere Bedeutung unter den anellierten Thiepinen kommt den 1-Benzothiepinen zu; denn nur sie enthalten ein relativ ungestörtes konjugiertes Dien-System, eine Tatsache, die sich insbesondere auf ihr Reaktionsverhalten auswirken muß. Häufige Mißerfolge ²⁰⁾ bei der Darstellung dieser 1-Benzothiepine waren zum Teil darauf zurückzuführen, daß wegen der leichten Abspaltbarkeit des Schwefels bei der Synthese thermisch empfindlicher Thiepine nur Verfahren brauchbar sind, bei denen sich der letzte Reaktionsschritt unter sehr milden Bedingungen vollzieht. 1966 erschien die erste Veröffentlichung eines substituierten 1-Benzothiepins ²¹⁾. Heute kennt man eine relativ große Anzahl von Vertretern dieser Verbindungsklasse ²²⁻²⁵⁾, und in jüngster Zeit wurde auch der Grundkörper, das 1-Benzothiepin, erfolgreich dargestellt ^{26,27)}. Besonders eindrucksvoll ist hier in Bezug auf die gewählten Synthesebedingungen die Rh(I)-katalysierte

Umlagerung von 6-Thiatetracyclo[5.4.0.0^{2.4}.0^{3.5}]undeca-1(7).8.10-trien in das valenzisomere 1-Benzothiepin ²⁷⁾.



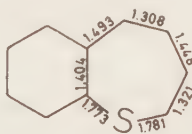
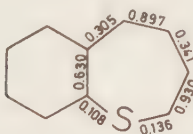
Im Hinblick auf ihre elektronische Struktur kann man bei einem planaren 7-Ring - Modell der Heterotropilidene unter Einbeziehung zweier nichtbindender Elektronen des Heteroatoms die Möglichkeit eines delokalisierten $4n\pi$ -Systems diskutieren. Dies sollte eine erhebliche Destabilisierung des Grundzustandes im Gegensatz zu den $(4n+2)\pi$ -Systemen zur Folge haben ²⁸⁾. Auf dieser Grundlage durchgeführte HMO- und SCF-MO-Rechnungen für den Grundzustand des Thiepins ergaben negative π -Resonanzenergien ^{29,30)} und damit "antiaromatischen" Charakter, der durch Alternanz der Bindungen so klein wie möglich gehalten wird. Im Gegensatz zu der als Voraussetzung für die erwähnten Berechnungen angenommenen Planarität des Thiepin-Moleküls kann man jedoch aus den Eigenschaften bekannter Heterotropilidene ableiten, daß auch Thiepine nicht eben gebaut sind. So wurde bei N-substituierten 1H-Azepinen ihre nichtebene Gestalt erstmals durch Röntgenstrukturuntersuchungen bewiesen ^{31,32)}. Im Gegensatz zum monocyclischen Thiepin wurden für die Monobenzothiepine, das 2-Benzothiepin ausgenommen, und für das Thieno[3.4-d]-thiepin als Folge des ankondensierten aromatischen bzw. heterocyclischen π -Systems positive π -Resonanzenergien be-

rechnet ^{29,30)}. Diesen Verbindungen kann man einander ähnliche Strukturen, bestehend aus einem nahezu ungestörten Benzol- bzw. Thiophen-Teil, einem 7-Ring mit eher lokalisierten π -Bindungen, langen C-S - Einfachbindungen und einem fast ausschließlich am Schwefel befindlichen freien Elektronenpaar zuordnen, mit der wichtigen Einschränkung, daß beim



Einige Bindungslängen (Å) für den Grundzustand des 3-Benzothiopyrans und des Thieno[3.4-d]thiopyrans aus SCF-MO-Rechnungen ³⁰⁾.

Thieno[3.4-d]thiopyran die für Heterotropilidene so charakteristische Alternanz der C-C - Bindungslängen im 7-Ring infolge der dem Wert für eine Einfachbindung nahekommenden langen



Grundzustands- π -Bindungsordnungen ²²⁾ und röntgenographisch bestimmte Bindungslängen (Å) ³⁴⁾ im 7-Ring des 1-Benzothiopyrans.

Bindung d nicht mehr befolgt wird. Dies geht eindeutig aus einem Vergleich der Bindungslängen bzw. π -Bindungsordnungen der vereinfacht wiedergegebenen Moleküldiagramme hervor.

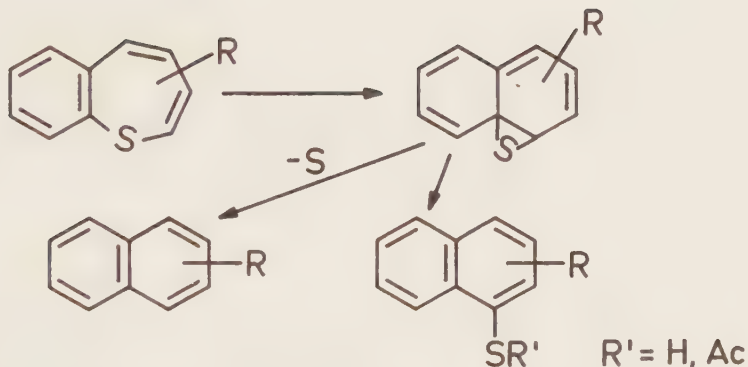
Das Thieno[3.4-d]thiepin besitzt infolgedessen überhaupt kein Thiepin - π -System, und daher sollte auch eine planare Anordnung des Moleküls, wie sie aus einer unvollständigen Röntgenstrukturuntersuchung ³⁵⁾ (Länge der Bindung d: $1.46 \pm 0.02 \text{ \AA}$) hervorzugehen scheint, eher möglich sein.

Die bereits angeführten bindungstheoretischen Vorstellungen wurden für das 1-Benzothiepin durch eine HMO-Rechnung ²²⁾ gestützt und für das 3-Benzothiepin durch das Ergebnis einer PPP-SCF-Näherung ³³⁾ zusätzlich bestätigt. Damit im Einklang steht auch die vor kurzem am 1-Benzothiepin durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ³⁴⁾. Schließlich gaben ESR-Messungen an den Radikal-Anionen einiger substituierter Dibenzo[bf]-thiepine ¹⁵⁾ keinen Hinweis auf eine nennenswerte Delokalisierung eines freien Elektronenpaares am Schwefel, und die Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie der Ringinversion eines prochiral substituierten Dibenzo[bf]thiepins ließ keinen Schluß auf die Existenz einer cyclischen π -Elektronendelokalisierung im planaren 7-Ring des Übergangszustandes zu ³⁶⁾.

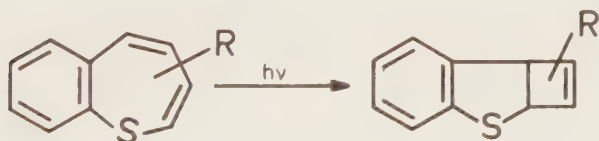
Für die Untersuchung der chemischen Eigenschaften von Thiepinen bieten die 1-Benzothiepine, die Gegenstand dieser Arbeit sind, besonders gute Voraussetzungen. An ihnen lassen sich zwei Arten von elektrocyclischen Ringschlußreaktionen beobachten, die seit der Entwicklung der Woodward-Hoffmann-Regeln ³⁷⁾, der Fukui-FO-Theorie ³⁸⁾ und des Dewar-Evans-Zimmermann-Prinzips ³⁹⁾ zu dem im Vordergrund des Interesses stehenden Reaktionen zählen:

a) Ein aus dem Grundzustand ablaufender, symmetrieerlaubter disrotatorischer Prozeß unter Beteiligung von 6 π -Elektronen, der zu bisher nicht direkt nachgewiesenen 1.8a-Naphthalin-episulfiden und von dort zur Bildung von schwefelfreien Naphthalinen oder zu 1-Thionaphtholen bzw. deren S-Acetaten ⁴⁰⁾

führt:



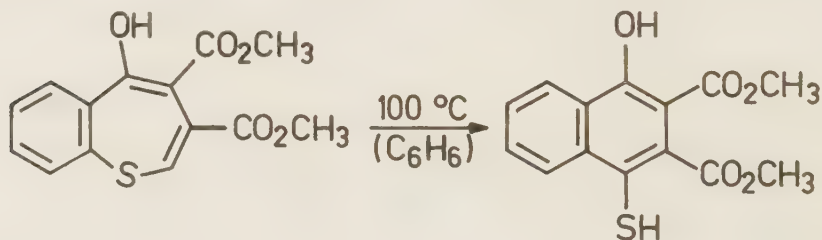
b) Ein infolge des cisoid konjugierten Dien-Teils der 1-Benzothiopyne möglicher, symmetrieeerlaubter disrotatorischer Ringschluß zu Cyclobuta[b]-1-benzothiophenen ⁴¹⁾, der im Zuge einer Synchronreaktion nur aus einem elektronisch angeregten Zustand möglich ist:



Sowohl bei a) als auch bei b) ist ein konrotatorischer Verlauf auch aus sterischen Gründen nicht möglich, da er zu einer trans-Verknüpfung kleiner Ringe führen würde ⁴²⁾.

Die Möglichkeit einer thermischen Umlagerung von 1-Benzothiopynen in 1-Thionaphthole bietet eine interessante Parallele zu den unter vergleichbaren Bedingungen ablaufenden Umlagerungen der 1-Benzoxepine in α -Naphthole ⁴³⁾. Auf ein sehr ähnliches Umlagerungsverhalten unter Erhalt des Schwefel-

atoms im Molekül, das bei anderen Thiepinen nie beobachtet wurde, war man zuerst bei der Behandlung von substituierten 1-Benzothiepinen mit Natriumacetat in Acetanhydrid gestoßen. Weil unter diesen Bedingungen sofort die entsprechenden S-Acetate ⁴⁰⁾ entstanden, war eine ausschließliche Formulierung dieser Reaktion im Sinne einer Umlagerung, 1-Benzothiepin $\rightarrow$ 1-Thionaphthol, nicht möglich. Erst später wurde ein einziges Beispiel dafür direkt beobachtet ²⁴⁾:

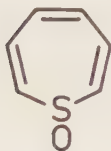


Da es sich bei dem Edukt um ein besonderes, push-pull-stabilisiertes ⁴⁴⁾ 1-Benzothiepin handelt, und auch eine Beeinflussung der Reaktion durch die acide Hydroxyl-Gruppe nicht auszuschließen ist, war es wünschenswert, im Rahmen dieser Arbeit weitere, allgemeinere Beispiele für diese Reaktion zu finden.

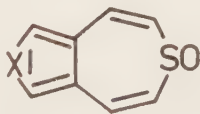
Weiterhin sollte eine bisher nur unzureichend untersuchte Beeinflussung der photochemischen Reaktion b) durch das jeweilige Substitutionsmuster entsprechender Derivate des 1-Benzothiepins nachgewiesen werden, so daß sich auch hier Vergleiche zum analogen Verhalten der 1-Benzoxepine ⁴⁵⁾ ziehen lassen.

2. Thiepinsulfoxide

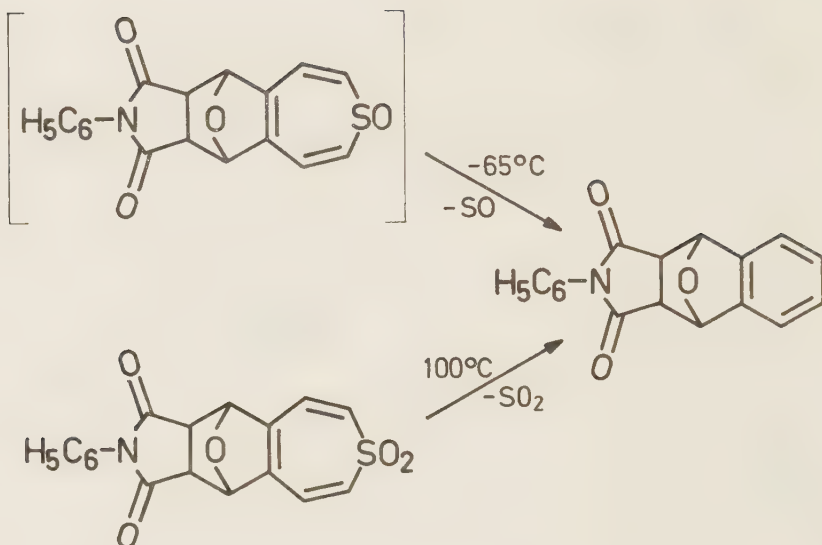
Wie das Thiepin ist sein Sulfoxid, das Thiepin-1-oxid, unbekannt. Das durch Oxidation des Thieno[3.4-d]thiepins mit



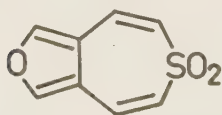
Thiepin-1-oxid



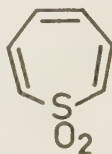
m-Chlorperbenzoesäure zugängliche Thieno[3.4-d]thiepin-6-oxid ($X=S$)¹⁷⁾ erwies sich als instabil. Auf die Möglichkeit des Zerfalls in Schwefelmonoxid und Benzo[c]thiophen weist die Temperaturabhängigkeit des Massenspektrums dieses anellierten Thiepinsulfoxides hin. Allerdings kann man hier wohl aus denselben Gründen, die für den Grundkörper, das Thieno[3.4-d]thiepin, gelten, nur der Nomenklatur nach von einem Thiepinsulfoxid sprechen. Thermisch beständiger sind dagegen Derivate des Thiepin[4.5-c]pyrrol-S-oxids ($X=NR$)¹⁸⁾ und das Furano[3.4-d]thiepin-6-oxid ($X=O$). Letzteres wurde unter gleichen Bedingungen wie das Furano[3.4-d]thiepin in der bereits erwähnten Diels-Alder Reaktion mit N-Phenylmaleinsäureimid umgesetzt¹⁹⁾. Auch hier konnte das Primärprodukt, ein Thiepin-1-oxid - Derivat, nicht nachgewiesen werden, sondern nur die sofort unter SO-Eliminierung entstandenen endo- und exo-Addukte:



Daß die Reaktion tatsächlich diesen Verlauf nimmt, wurde durch die analoge Umsetzung von Furano[3.4-d]thiepin-6.6-dioxid mit



Furano[3.4-d]thiepin-6.6-dioxid

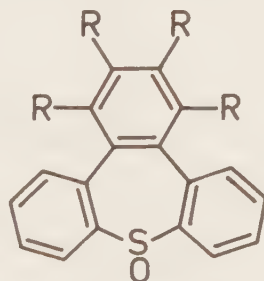
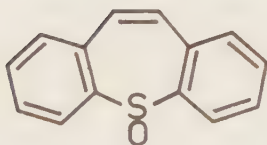


Thiophin-1.1-dioxid

N-Phenyl-maleinsäureimid bestätigt. Dabei entstand das entsprechende Thiophinsulfon, das erst bei 100°C Schwefeldioxid abspaltet. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Thermostabilität des bekannten Thiophin-1.1-dioxids ⁴⁶⁾.

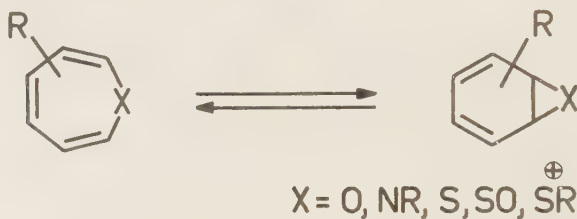
Diese Ergebnisse machten deutlich, daß Thiepinsulfoxide wesentlich instabiler als vergleichbare Thiepinsulfone sein sollten.

Sucht man in der Literatur nach erfolgreich dargestellten Thiepinsulfoxiden, so stößt man nur auf das Dibenzo[bf]-thiepin-5-oxid sowie einige seiner Derivate ⁴⁷⁾ und auf ein substituiertes Tribenzo[bdf]thiepin-5-oxid ⁴⁸⁾



Die thermische Beständigkeit dieser Verbindungen überrascht kaum, da die zugrundeliegenden Di- und Tribenzothiepine außerordentlich stabil sind. Weder von den 3-Benzothiepinen noch von den 1-Benzothiepinen sind bis heute Sulfoxide bekannt geworden mit Ausnahme einer vorläufigen Veröffentlichung der ersten 1-Benzothiepin-1-oxide aus dieser Arbeit ⁴⁹⁾. Aus den sonst vergeblichen Versuchen zur Darstellung der zuletzt erwähnten Verbindungsklasse, auf die an anderer Stelle im einzelnen eingegangen wird, konnte man schließen, daß der Zugang zum Thiepin-1-oxid - im Vergleich zum Thiepin - System durch eine zusätzliche Abnahme der Stabilität erschwert ist.

Dieser Sachverhalt kann im Zusammenhang mit dem Einfluß des Heteroatoms X auf die Neigung von Heterotropilidenen, valenzisomere Umlagerungen



einzu-gehen, gesehen werden. Dabei spielt der Einfluß eines freien Elektronenpaares am Heteroatom im Hinblick auf eine Wechselwirkung mit dem π -System des 7-Ringes sicherlich eine Rolle ⁵⁰⁾.

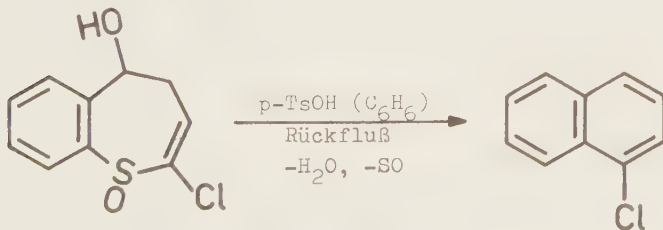
Zum Verständnis der thermischen Umlagerung von Heterotropilidenen soll in der vorliegenden Arbeit an Hand eines Vergleichs des thermischen Reaktionsverhaltens von 1-Benzothiepinen mit dem von gleichsubstituierten 1-Benzothiepin-1-oxiden ein Beitrag geleistet werden. Daneben interessierten die Photoreaktionen derartiger Verbindungen.

II. Die Darstellung substituierter 1-Benzothiepin-1-oxide

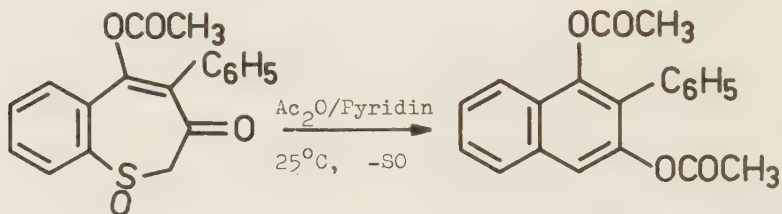
Während sich, wie eingangs dargelegt, die Fortschritte bei der Synthese von 1-Benzothiepinen in den vergangenen zehn Jahren deutlich abzeichneten, galt bezüglich der Darstellung von 1-Benzothiepin-1-oxiden das Gegenteil. Ein Literaturstudium der fehlgeschlagenen Versuche auf diesem Synthesegbiet sollte aus diesem Grund zunächst Möglichkeiten für erfolgversprechendere Ansätze aufzeigen.

1. Eigene Versuche der Synthese von 1-Benzothiepin-1-oxiden

Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Wege ein 1-Benzothiepin-1-oxid darzustellen. Einerseits kann man eine, zu diesem Produkt führende Vorstufe zum Sulfoxid oxidieren ⁵¹⁾ und die noch fehlenden π -Bindungen im 7-Ring anschließend erzeugen, andererseits sollte die Oxidation eines 1-Benzothiepins einen direkten Zugang zum entsprechenden 1-Benzothiepin-1-oxid ergeben. Beide Wege wurden auch schon früher beschritten. Bei der säurekatalysierten Dehydratisierung von 5-Hydroxy-2-chlor-4,5-dihydro-1-benzothiepin-1-oxid erhielten Traynelis et al. ⁵²⁾ jedoch nur 1-Chlornaphthalin,

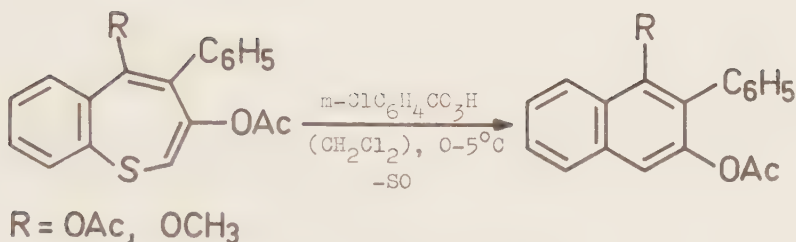


und der Versuch der Enol - Acetylierung von 5-Acetoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-1-benzothiepin-3-on-1-oxid ergab ebenfalls



nur das entsprechend substituierte Naphthalin ⁵³⁾. Bei beiden Versuchen war das jeweils erhoffte 1-Benzothiepin-1-oxid wahrscheinlich ein Zwischenprodukt, das sofort unter SO-Eliminierung in Analogie zur thermischen Schwefeleliminierung der 1-Benzothiepine in ein Naphthalin - Derivat übergeht. Die zuletzt erwähnte Enol - Acetylierung gab jedoch auch noch einen Hinweis auf die relative Stabilität zwischen einem 1-Benzothiepin und einem 1-Benzothiepin-1-oxid mit jeweils gleichen Substituenten. Da man unter denselben Reaktionsbedingungen aus 5-Acetoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-1-benzothiepin-3-on das bei Raumtemperatur über längere Zeit stabile 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin erhalten hatte ²¹⁾, konnte man annehmen, daß 1-Benzothiepin-1-oxide instabiler als vergleichbare 1-Benzothiepine sind. In dieser Sicht ist jedoch der zuvor erwähnte Versuch zur Darstellung des 2-Chlor-1-benzothiepin-1-oxids völlig ungeeignet, da zu erwarten war, daß nicht einmal das 2-Chlor-1-benzothiepin die geschilderte Reaktionstemperatur ohne Schwefeleliminierung übersteht ²⁶⁾.

Auch die direkte Oxidation zweier substituierter 4-Phenyl-1-benzothiepine mit m-Chlorperbenzoesäure lieferte nur die jeweiligen Naphthaline ⁵⁴⁾:



Dieser Versuch bestätigt außerdem die erhöhte Instabilität dieser heterocyclischen Sulfoxide im Vergleich mit den entsprechenden Sulfiden; denn die Edukte sind bei der gegebenen Reaktionstemperatur hinreichend stabil.

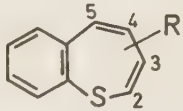
2. Die Hypothese einer Stabilisierung von 1-Benzothiepin-1-oxiden durch π -Donor - Substituenten

Aufgrund vorhergehender Erkenntnisse schien es wenig aussichtsreich, als erstes die Synthese des unsubstituierten 1-Benzothiepin-1-oxids in Angriff zu nehmen, da dieses noch instabiler als das bereits thermisch sehr empfindliche 1-Benzothiepin ²⁷⁾ sein sollte. Andererseits kann man das bekannte Dibenzo[bf]thiepin-5-oxid als ein durch Benzoanellierung stabilisiertes 1-Benzothiepin-1-oxid betrachten und davon ausgehen, daß bei ausreichend hoher, etwa durch Substituenten verursachter Stabilität eines 1-Benzothiepins, sein Sulfoxid - Derivat ebenfalls stabiler und damit besser zugänglich sein sollte.

Die im Arbeitskreis von H. Hofmann ⁵⁴⁾ erstmals gefundene Zunahme der Stabilität von 4-Phenyl-1-benzothiepinen durch Substituenten mit zunehmendem Donorverhalten kann man durch einen Vergleich mit den Ergebnissen zweier anderer Arbeitskreise bestätigt und für 1-Benzothiepine allgemeingültig

ansehen (Tabelle II.1.).

Tabelle II.1.: Qualitative Reihung verschieden substituierter 1-Benzothiepine in Bezug auf abnehmende thermische Stabilität.

	<u>V. Traynelis</u> et al.²⁶⁾: $R_2=Cl > R_4=Cl > R=H$ <u>I. Murata</u> et al.²⁵⁾: $R_3=CH_3 > R_5=CH_3 > R_4=CH_3 > R=H > R_4=CHO$ $> R_5=R_4=CH_3$ <u>H. Hofmann</u> et al.⁵⁵⁾, $R_4=C_6H_5$: $\begin{array}{cccc} R_3=OCH_3 & > & R_3=OCH_3 & > & R_3=OAc & > & R_3=OAc \\ R_5=OCH_3 & > & R_5=OAc & > & R_5=OCH_3 & > & R_5=OAc \end{array}$ $> R_5=OCH_3 > R_5=OAc > \begin{array}{c} R_3=CN \\ R_5=OCH_3 \end{array} > \begin{array}{c} R_3=CN \\ R_5=OAc \end{array}$
---	---

Durch Acceptorsubstituenten werden 1-Benzothiepine dagegen destabilisiert. Eine qualitative Abschätzung der Donor- oder Acceptorwechselwirkung verschiedener Substituenten mit π -Systemen kann man mit Hilfe der am Beispiel monosubstituierter

Benzole erarbeiteten σ_R^O -Konstanten ⁵⁶⁾ vornehmen. Eine Auswahl davon ist in Tabelle II.2. wiedergegeben.

Tabelle II.2.

Donorsubstituenten ($\sigma_R^O < 0$):

Substituent R	C ⁻	OCH ₃	OAc	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅
σ_R^O	-0.57	-0.43	-0.24	-0.22	-0.1	-0.1

Acceptorsubstituenten ($\sigma_R^O > 0$):

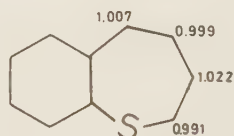
Substituent R	H	CN	CO ₂ CH ₃	CHO
σ_R^O	0	+0.09	+0.16	+0.24

Bemerkenswert ist, daß sich der elektronische Effekt der Substituenten beim Übergang von den 4-Phenyl-1-benzothiepinen zu gleichsubstituierten 4-Phenyl-1-benzoxepinen genau umkehrt ⁵⁷⁾. Allerdings muß man gegebenenfalls auch sterische Einflüsse raumerfüllender Substituenten in die Betrachtung mit einbeziehen, die den aufgrund der elektronischen Wirkung derselben zu erwartenden Trend verstärken ⁵⁸⁾ oder sogar umkehren können. Letzteres scheint der Fall bei der unerwartet geringen Stabilität des 4.5-Dimethyl-1-benzothiepins von Murata et al. (Tabelle II.1.) zu sein, bei dem der stabilisierende elektronische Einfluß der Methyl-Gruppen durch eine Anhebung der Energielage des Moleküls infolge der Z-Konfiguration der Methyl-Gruppen und der damit verbundenen Verdrillung oder Dehnung der $\Delta^{4,5}$ -Bindung überkompensiert wird.

Abgesehen von dieser Ausnahme nimmt jedoch die thermische Stabilität von 1-Benzothiepinen mit steigender Anzahl und Donorstärke der Substituenten in beträchtlichem Maße zu, ohne daß dabei die charakteristischen Eigenschaften dieser Ver-

bindungsklasse verloren gehen. Die bisher bekannten Beispiele lassen erwarten, daß sich Substituenten am C-3 und C-5 am stärksten auswirken, und gleiche Reste am C-3 mehr stabilisieren bzw. destabilisieren sollten als am C-5. Zu ähnlichen Folgerungen kommt man auch durch einen Vergleich der π -Elektronendichten des 1-Benzothiepins im Grundzustand ²²⁾,

π -Elektronendichten
am 1-Benzothiepin ²²⁾:



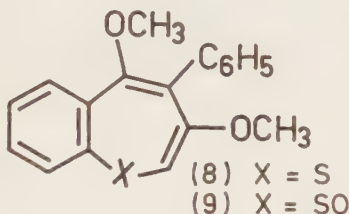
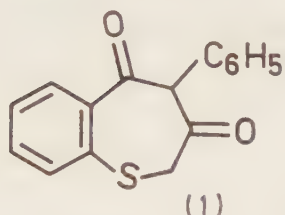
da an den C-Atomen mit der höchsten π -Elektronendichte auch der größte Substituenteneinfluß auf das heterocyclische π -System zu erwarten ist.

Geht man von einer Hypothese aus, die eine qualitativ gleiche Beeinflussung der thermischen Stabilität von 1-Benzothiepin-1-oxiden durch Substituenten wie bei den 1-Benzothiepinen beinhaltet, so bestehen für die Isolierung von stark donor-substituierten 1-Benzothiepin-1-oxiden die besten Erfolgsaussichten.

3. Synthese π -donorsubstituierter 1-Benzothiepin-1-oxide

Auf der Suche nach einem auf 1-Benzothiepin-1-oxide übertragbaren Syntheseweg bietet der von H. Hofmann et al. ²³⁾ für die Darstellung von 3,5-donor- bzw. 3-acceptorsubstituierten 4-Phenyl-1-benzothiepinen ausgearbeitete besondere Vorteile. Einmal ist das Ausgangsmaterial dazu, das 4-Phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1-benzothiepin-3,5-dion (1) durch säurekatalysierte Umlagerung von Spiro-[1-thio-4-chromanon-3,2'-(3'-phenyl-

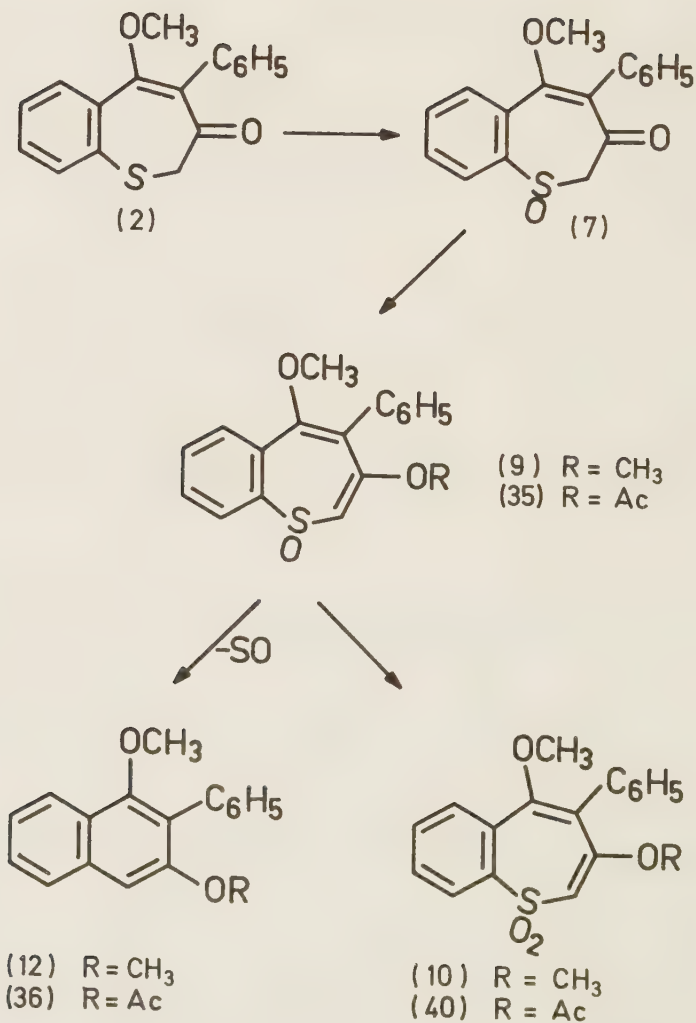
oxiran)] sehr gut zugänglich ²¹⁾, zum anderen bietet das



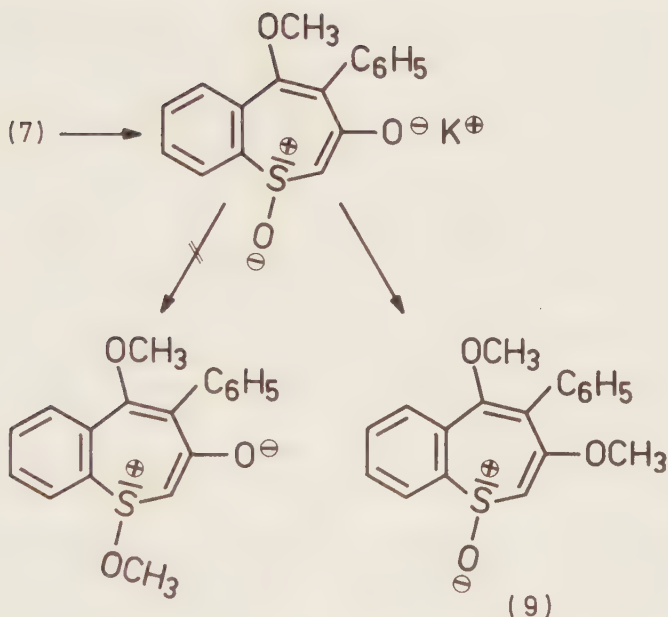
1,3-Diketon mit seinen reaktiven Zentren Möglichkeiten zur Einführung einer Vielzahl von Substituenten. Das auf diesem Wege dargestellte 3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (8) gehört außerdem zu den thermostabilsten 1-Benzothiepinen, so daß die Synthese seines Sulfoxid - Derivates als erster Versuch zur Darstellung eines möglicherweise donorstabilisierten 1-Benzothiepin-1-oxids in Angriff genommen wurde.

3.1. Darstellung von 5-Methoxy-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzothiepin-3-on-1-oxid (7) und Umwandlung in die 1-Benzothiepin-1-oxide (9) und (35)

Der bekannte, aus dem Siebenring-Diketon (1) mit Diazomethan in Äther dargestellte Methyläther (2) ²³⁾ wurde bei -20°C mit 1 Äquivalent m-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid in 93%iger Ausbeute in 5-Methoxy-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzothiepin-3-on-1-oxid (7) überführt. Für die Struktur von (7) spricht besonders im ¹H-NMR-Spektrum das AB-System ($J_{AB} = 16$ Hz) der dem nunmehr chiralen Schwefelatom benachbarten, magnetisch nichtäquivalenten ⁵⁹⁾ Methylenprotonen. Bei der folgenden Umwandlung von (7) in (9) wurde eine Methode angewendet, die sich bereits bei der Synthese von methoxy-substituierten 4-Phenyl-1-benzoxepinen ⁶⁰⁾ bewährt hatte. Deprotonierung von (7) mit Kalium-tert-butylat in Tetrahydrofuran bei -100°C und Methylierung des intermediär ent-



standenen Enolat-Anions mit Fluorsulfonsäure-methylester



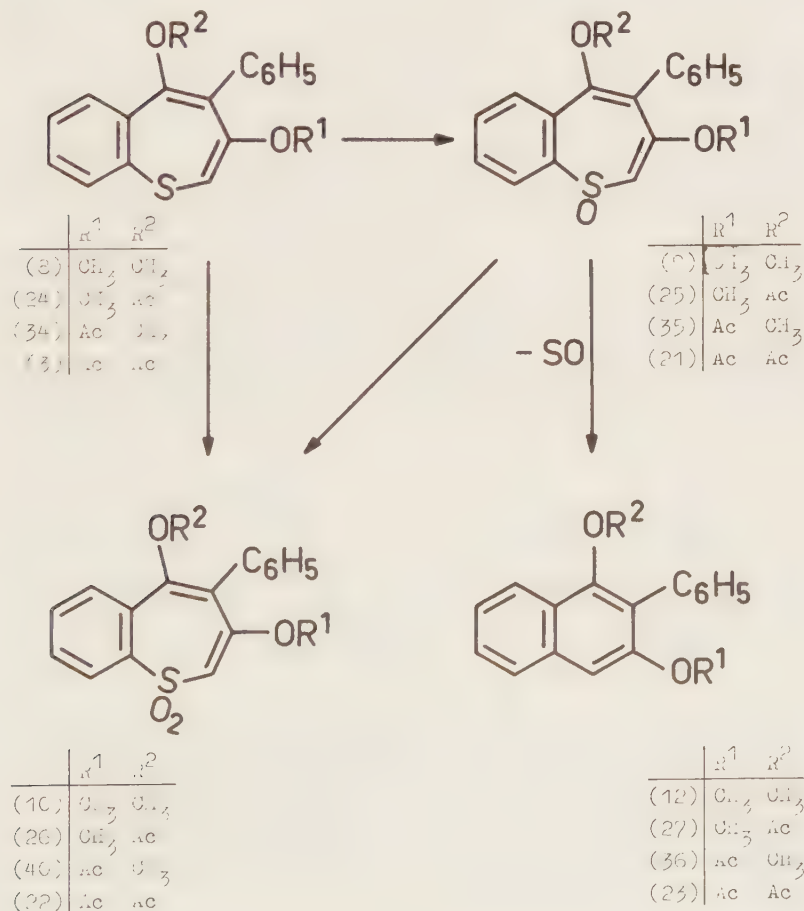
ergab mit hoher Regioselektivität das 3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (9) in 86%iger Ausbeute. Geht man davon aus, daß bei der tiefen Temperatur die Entstehung der Methylierungsprodukte bevorzugt unter kinetischer Kontrolle abläuft, und daher der Angriff des harten ⁶¹⁾ Fluorsulfonsäure-methylesters bevorzugt an den Zentren mit der größten Elektronendichte ⁶²⁾, also den Sauerstoffatomen am S-1 und C-3 erfolgt, so ist eine grundsätzlich mögliche Methylierung am S-1 ⁶³⁾ zum entsprechenden S-Methylsulfoxonium - Derivat bzw. am C-2 ⁶⁴⁾ zur 2-Methyl - Verbindung höchst unwahrscheinlich. Die spektroskopischen Daten und die chemischen Eigenschaften des isolierten Produktes lassen sich jedoch ausschließlich mit der Konstitution (9) in Einklang bringen.

So ergab die anschließende Umsetzung von (9) mit 1 Äquivalent m-Chlorperbenzoesäure das auch durch direkte Oxidation von 3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (vgl. II.3.2.) dargestellte Sulfon (10). Lösungen von (9) in Tetrachlorkohlensstoff oder Chloroform veränderten sich bei Raumtemperatur nur sehr langsam. Erhitzt man jedoch unter Sauerstoffausschluß auf ca. 50°C, so beobachtet man Schwefelabscheidung und deutlichen Geruch nach Schwefeldioxid. Dies deutet auf eine Abspaltung von Schwefelmonoxid hin, das bekanntlich instabil ist und im wesentlichen in Schwefeldioxid und Schwefel zerfällt ⁶⁵⁾. Das ¹H-NMR-spektroskopisch einheitliche Produkt der SO-Eliminierung erwies sich als das bereits bekannte ²³⁾ 1,3-Dimethoxy-2-phenylnaphthalin (12), dessen Molekülion auch im Massenspektrum von (9) als Fragment mit der größten Massenzahl erscheint, da (9) kein stabiles Molekülion ergibt.

Beim Versuch der Umsetzung von (7) mit Acetanhydrid in Triäthylamin/4-Dimethylaminopyridin ⁶⁶⁾ wurde versucht, die zu erwartende Thermolabilität des Produktes (35) (vgl. II.1.) von vornherein durch eine Absenkung der Reaktionstemperatur auf -30°C und eine schnelle Aufarbeitung des Reaktionsansatzes bei max. 0°C zu berücksichtigen. So gelang die Isolierung von reinem 3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (35), bei dem selbst in kristallinem Zustand im Gegensatz zu (9) schon bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit Zeichen der Zersetzung, wie Braunfärbung und intensiver Geruch nach SO₂, feststellbar waren. Lösungen von (35) in Deuteriochloroform waren erst bei -10°C ausreichend stabil, um ein ¹H-NMR-Spektrum mit Signalen, die nur von (35) herrührten, zu bekommen. Strukturbeweisend für (35) waren besonders die Weiteroxidation zum Sulfon (40) und die ausschließliche Isolierung des bereits bekannten ²³⁾ 3-Acetoxy-1-methoxy-2-phenylnaphthalin (36) nach der thermischen Zersetzung von (35).

3.2. Oxidation der 1-Benzothiepine (8), (24), (34) und (3) zu den 1-Benzothiepin-1-oxiden (9), (25), (35) und (21)

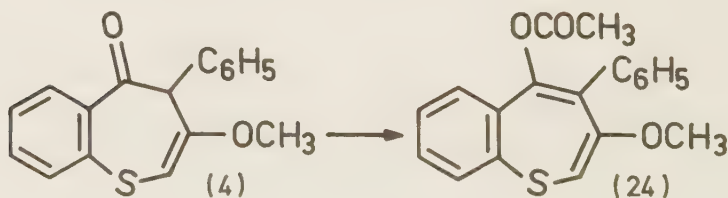
Um Vergleiche der Eigenschaften verschiedener 3.5-donor-substituierter 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide durchzuführen



zu können, war es wünschenswert, weitere Verbindungen dieser Art darzustellen. Zugleich wollte man versuchen, diese direkt aus den entsprechenden 1-Benzothiepinen durch einfache Oxidation am Schwefelatom zu erhalten. Die Versuche sollten sich zunächst einmal auf die vier thermostabilsten 4-Phenyl-1-benzothiepine beschränken.

(3) und (34) wurden für diesen Zweck nach bereits bekannten Vorschriften ^{21,22)} dargestellt. Die Synthese von (8) war zwar bereits beschrieben worden ²³⁾, in Bezug auf Ausbeute und Reinheit des Produktes jedoch unbefriedigend. Erst die Methode der Deprotonierung von 5-Methoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-1-benzothiepin-3-on (2) bei -100°C mit Kalium-tert-butylat und Methylierung des Enolat - Anions mit Fluorsulfonsäuremethylester ergab (8) in 90%iger Ausbeute. Die tiefe Temperatur war notwendig, um eine sonst als Nebenreaktion auftretende Methylierung am C-2 von (2) zu unterdrücken.

Schließlich war (24) zwar unbekannt, konnte aber durch Enol - Acetylierung des bereits beschriebenen 3-Methyläthers (4) ²³⁾



mit Acetanhydrid in Triäthylamin/4-Dimethylaminopyridin ⁶⁶⁾ dargestellt werden. Die Konstitution (24) wurde durch die analytischen und spektroskopischen Daten des Produktes bestätigt und durch Umwandlung in das auf anderem Wege dargestellte, literaturbekannte ⁶⁷⁾ Naphthalin - Derivat (27) endgültig bewiesen (vgl. IV.2.).

Zur Überführung der 1-Benzothiepine in die 1-Benzothiepin-1-oxide und weiter in die 1-Benzothiepin-1.1-dioxide wurde ausschließlich m-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid verwendet, mit der sich erfahrungsgemäß Oxidationen am Schwefel bei Temperaturen bis -50°C durchführen ließen. Bei der Umsetzung mit 1 Äquivalent des Oxidationsmittels erhielt man aus den erwähnten 4-Phenyl-1-benzothiepinen die entsprechenden Sulfoxid - Derivate, von denen bis auf das extrem thermolabile (21) jeweils eine korrekte Analyse erhalten werden konnte. Tabelle II.3. gibt einen ersten Überblick ihrer teilweise recht unterschiedlichen thermischen Stabilität (vgl. auch IV.1.) sowohl im kristallinen Zustand als auch in Lösung, wobei alle Proben angenähert gleichen Bedingungen ausgesetzt wurden.

Tabelle II.3.

Nr.:	Fp. $^{\circ}\text{C}$	Naphthalin-Banden im IR-Spektrum (KBr) bei 30°C	Auftreten von Naphthalin-Signalen im ^1H -NMR-Spektrum bei 30°C (CDCl_3)
(9)	104- 105	keine	nach 12 h
(25)	105 Zers.	keine	nach 30 min
(35)	71- 72 Zers.	fast keine	sofort
(21)	42 Zers.	ausschließlich	sofort

Der Strukturbeweis für die Sulfoxid - Derivate stützt sich neben den spektroskopischen Daten auf die glatte Weiteroxidation zu den jeweiligen Sulfon - Derivaten (10) ²¹⁾, (26), (40) und (22), die auch bei der Reaktion der entsprechenden 4-Phenyl-1-benzothiepine mit 2 Äquivalenten m-Chlorperbenzoesäure entstanden und mit ersteren in allen Eigenschaften übereinstimmten. Außerdem wurde die Konstitution der durch Erwärmen von (9), (25), (35) und (21) in inerten Lösungsmitteln unter SO-Abspaltung dargestellten Naphthaline durch Nachweis der Identität mit den Verbindungen (12) ²³⁾, (27) ⁶⁷⁾, (36) ²³⁾ und (23) ²¹⁾ sichergestellt.

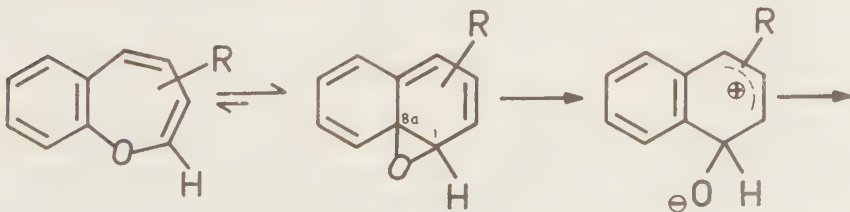
III. Theoretische Betrachtungen zum thermischen Verhalten von 1-Benzothiepin-1-oxiden

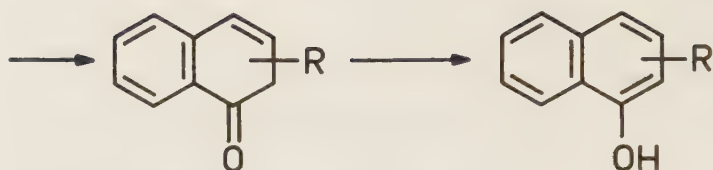
Bei der Erörterung reaktionsmechanistischer Aspekte der thermischen Umlagerung von 1-Benzothiepin-1-oxiden trifft man auf die gleichen ungelösten Probleme wie bei den analogen Reaktionen der 1-Benzothiepine, da auch im letzten Fall keine Zwischenprodukte beobachtet werden konnten und Hinweise auf die Natur der Zwischenstufen fehlen. In diesem Zusammenhang besser aufgeklärt ist die ähnlich verlaufende 1-Benzoxepin - α -Naphthol - Umlagerung, auf die im folgenden kurz eingegangen werden soll.

In Anlehnung an die Cxepin - Benzoloxid - Valenztautomerie ¹⁾

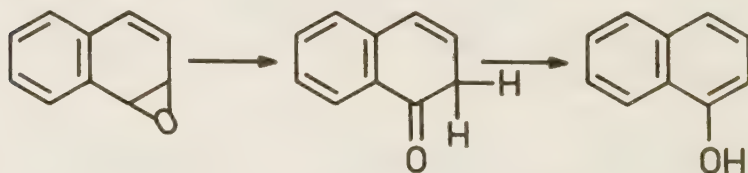


und in Übereinstimmung mit dem Mechanismus der thermischen Aromatisierung von Arenoxiden ⁶⁸⁾ (NIH-shift ⁶⁹⁾) konnte man für die thermische Umlagerung von 1-Benzoxepinen folgende Zwischenstufen annehmen ⁷⁰⁾:



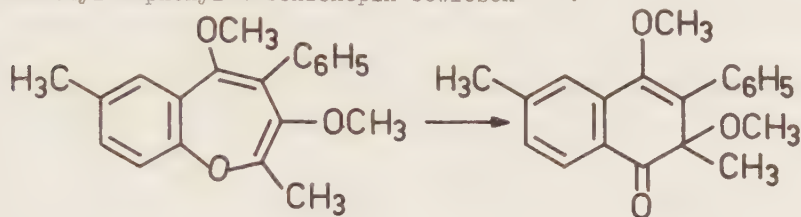


Im Gegensatz zum System Oxepin/Benzoloxid, in dem das Benzoloxid geringfügig stabiler als das Oxepin ist (Tabelle III.1.), sollte ein 1-Benzoxepin energetisch wesentlich tiefer liegen als ein 1.8a-Naphthalinoxid, eine Tatsache, die in erster Linie durch die Aromatisierungsenergie des ankondensierten Benzolringes bedingt ist. Da letztere beim Übergang 1-Benzoxepin $\rightarrow$ 1.8a-Naphthalinoxid aufgebracht werden muß, ist hierfür eine beträchtliche Aktivierungsenergie notwendig, obgleich diese thermische Reaktion auf disrotatorische Weise konzertiert ablaufen kann ³⁷⁾. Mit geringer Aktivierungsenergie unter Rückgewinnung von Aromatisierungsenergie sollte dagegen aus dem 1.8a-Naphthalinoxid ein α -Naphthol entstehen, wie auch das 1.2-Naphthalinoxid, das im Vergleich zum 1.8a-Naphthalinoxid durch das vorhandene Styrol - System und die geringere Ringspannung stabiler ist, sehr leicht zum α -Naphthol isomerisiert ⁷¹⁾:



Isotopenmarkierungsversuche ⁶⁸⁾ sprechen im Fall des 1.2-Naphthalinoxids für eine Keton - Zwischenstufe, eine entsprechende Zwischenstufe wurde für die 1-Benzoxepin - α -Naphthol - Isomerisierung durch die Isolierung von 2.4-Dimethoxy-2.6-dimethyl-

4-phenyl-1.2-dihydronaphthalin-1-on aus 3.5-Dimethoxy-2.7-dimethyl-4-phenyl-1-benzoxepin bewiesen ⁷⁰⁾:



In Übereinstimmung mit dem angenommenen Mechanismus der 1-Benzoxepin - α -Naphthol - Isomerisierung, in dem die Bildung des 1.8a-Naphthalinoxids der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist, ergibt die Bruttokinetik bei allen bis jetzt untersuchten 1-Benzoxepinen eine Reaktion 1. Ordnung.

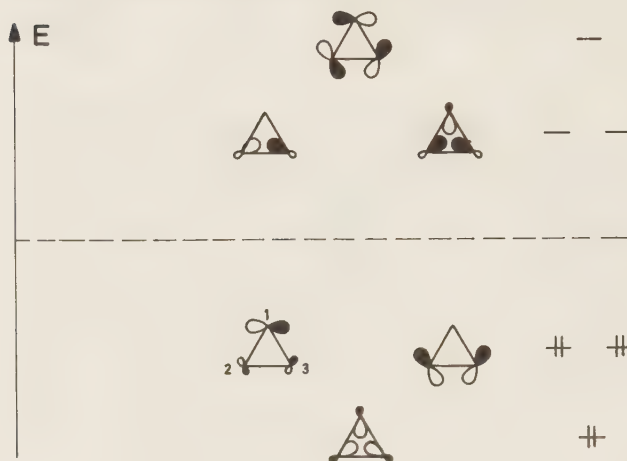
Tabelle III.1. Oxepin $\rightleftharpoons$ Benzoloxid, thermodynamische Daten ⁷²⁾:

System	ΔH° kcal/Mol	ΔS° cal/Grad·Mol
Oxepin (CF_3Br /Pentan 2:1)	-1.7 ± 0.4	-10.5 ± 8.3
2-Methyloxepin (CF_3Br)	-0.4 ± 0.2	-5.0 ± 1.2

Schon Vogel et al. ¹⁾ hatten erkannt, daß im Gleichgewicht Oxepin $\rightleftharpoons$ Benzoloxid eine Verschiebung zugunsten des Benzoloxids mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eintritt. So ist in Isooctan eine Benzoloxidkonzentration von 30%, in Wasser/Methanol (85:15) eine von 90% vorhanden. Als Erklärung dieses Befundes wurde von Hoffmann und Stohrer ⁷³⁾ eine Verstärkung der C-C - Bindung in Oxiranen durch Protonierungseffekte nachgewiesen. So wie die C-C - Bindung beim Cyclo-

propan ($1.510 \text{ \AA}$) durch Ersatz einer CH_2 -Gruppe durch ein elektronegativeres Sauerstoffatom verkürzt wird ($1.472 \text{ \AA}$) ⁷⁴⁾, so wird sie im Oxiran durch koordinative Bindung eines freien

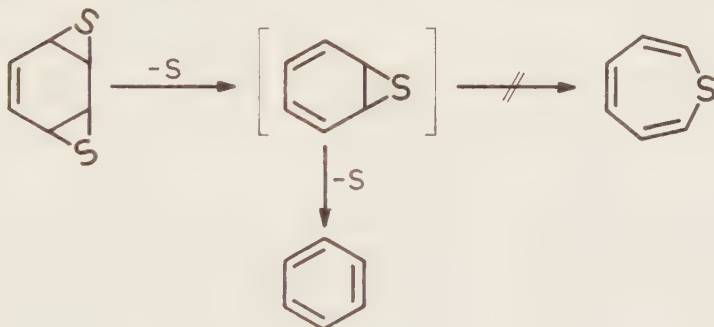
Walsh - Orbitale des Cyclopropan:



Elektronenpaares am Sauerstoff erneut verstärkt. Beide Vorgänge lassen sich damit erklären (s. Walsh - Orbitale des Cyclopropan), daß eine Zunahme der Elektronegativität am Zentrum 1 für das besetzte Dreiringorbital, das zwischen den Zentren C-2 und C-3 antibindend ist, eine Ladungsverschiebung derart bewirkt, daß die antibindende Wechselwirkung herabgesetzt wird. Beim Oxepin - Benzoloxid - Gleichgewicht führt dies in einem polaren Lösungsmittel zu einer Stabilisierung des Benzoloxids und damit zu einer entsprechenden Verschiebung der Gleichgewichtslage. Ein dazu gleichartiger Einfluß des Lösungsmittels auf die 1-Benzoxepin - α -Naphthol - Umlagerung sollte den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion zum 1.8a-Naphthalinoxid beeinflussen, d.h. die Bruttogeschwindigkeit der Gesamtreaktion erhöhen. Dies konnte experimentell bestätigt

werden ⁷⁰⁾ und ist ein zusätzlicher Beweis für die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsverlaufs.

Im Gegensatz zur gut untersuchten Oxepin - Benzoloxid - Valenztautomerie ist ein Thiepin - Benzolepisulfid - Gleichgewicht bisher nicht beobachtet worden. Auch gibt es keine

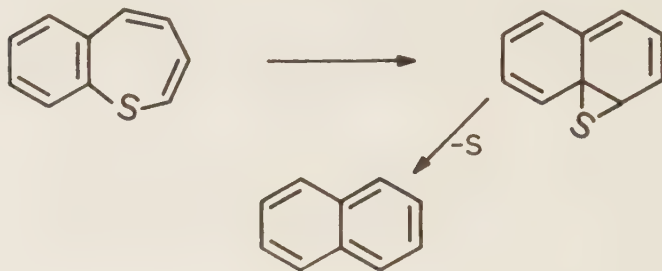


Anhaltspunkte für die Bildung von Thiepin aus dem als Diels-Alder - Addukt nachweisbaren Benzolepisulfid, das intermediär beim Zerfall von syn-Benzolbisepisulfid (20°C , Halbwertszeit 30 min) in Benzol und Schwefel entsteht ⁷⁵⁾.

Aufgrund des beim 1-Benzothiepin analog zum 1-Benzoxepin grundsätzlich diskutierbaren geschwindigkeitsbestimmenden, disrotatorisch verlaufenden, elektrocyclischen ³⁷⁾ Ringschlusses zu Beginn der thermischen Reaktion, ist die Formulierung eines 1,8a-Naphthalinepisulfids als Zwischenstufe vertretbar. Die Annahme eines derartigen Arenepisulfids erscheint auch vernünftig, weil damit die Bildung von Naphthalin und Schwefel erklärbar wird. Die sicherlich mit geringer Aktivierungsenergie ablaufende Schwefeleliminierung aus dem 1,8a-Naphthalinepisulfid ist sowohl radikalisch als auch als nichtlinearer cheletroper Prozeß ³⁷⁾ denkbar.

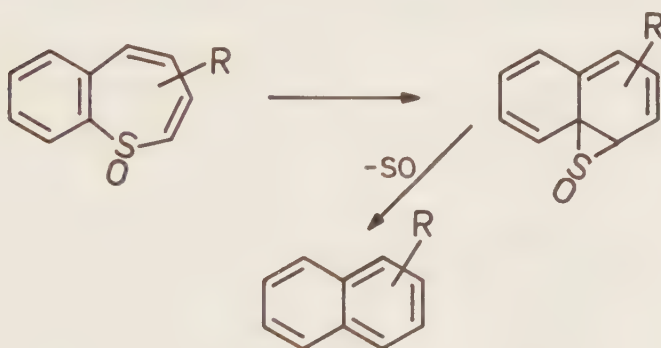
Der Übergang 1-Benzothiepin $\longrightarrow$ 1,8a-Naphthalinepisulfid

sollte aus den gleichen Gründen, die auch für den entsprechenden Reaktionsschritt der 1-Benzoxepine gelten, geschwindig-



keitsbestimmend sein. Für einen solchen Übergang sprechen daher auch kinetische Untersuchungen, die eine Abnahme der 1-Benzothiepine und die Bildung der Naphthaline nach einer Reaktion 1. Ordnung zeigen. Die dabei aus den Bruttokinetiken resultierenden teilweise positiven Aktivierungsentropien ⁵⁵⁾, die sich naturgemäß allein auf den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt beziehen, sind jedoch nicht in Einklang mit der Annahme eines 1.8a-Naphthalinepisulfids zu bringen. Dessen im Vergleich zum 1-Benzothiepin sicherlich eingeschränkte konformative Beweglichkeit und ein geringerer Schwingungsanteil sollten eine Entropieabnahme beim Übergang vom 1-Benzothiepin zum 1.8a-Naphthalinepisulfid mit sich bringen. Unter der berechtigten Annahme, daß der dazugehörige Übergangszustand dem 1.8a-Naphthalinepisulfid ähnlich ist, sollten daher negative Aktivierungsentropien resultieren. Diese Überlegung wird gestützt durch die beobachtete Entropieabnahme beim Übergang des Oxepins und des 2-Methyloxepins (Tabelle III.1.) von der monocyclischen in die bicyclische Form und die damit größenordnungsmäßig in Übereinstimmung stehende negative Aktivierungsentropie, die bei der Isomerisierung von 2.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzoxepin in das entsprechende α -Naphthol gefunden wurde ⁵⁵⁾.

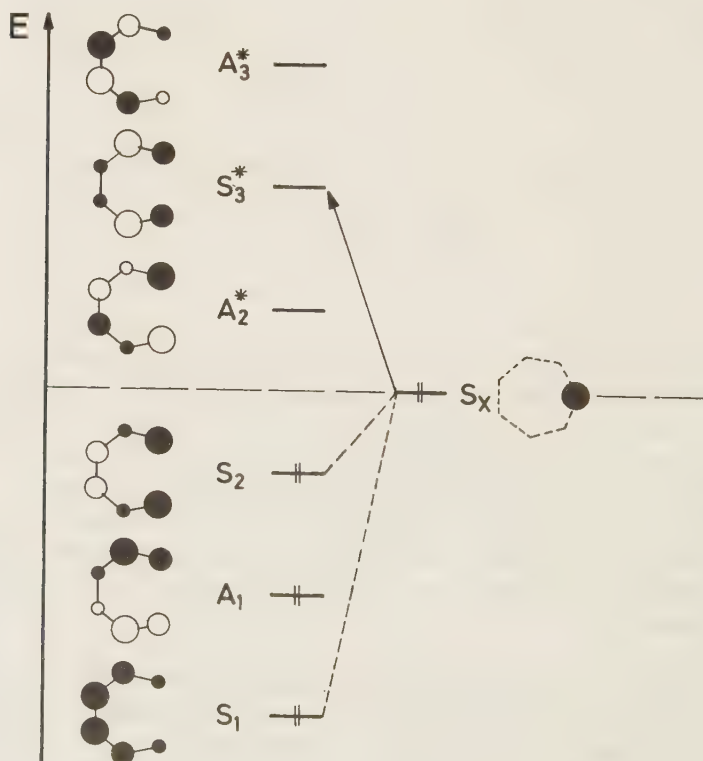
Auch bei der thermischen Umlagerung der 1-Benzothiepin-1-oxide ist die Annahme eines disrotatorisch ablaufenden electrocyclic Ringschlusses als geschwindigkeitsbestimmender Schritt, der zu 1.8a-Naphthalinepisulfoxiden führt, aus den gleichen Gründen wie bei den 1-Benzothiepinen und 1-Benzoxepinen möglich. Durch eine anschließende thermische Eliminierung von



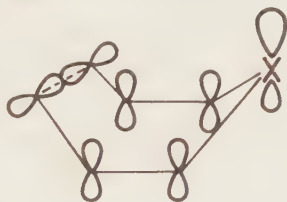
Schwefelmonoxid, wie sie für Episulfoxide ⁷⁶⁾ höchstwahrscheinlich über einen radikalischen Mechanismus ⁷⁷⁾ charakteristisch ist, läßt sich die Entstehung von Naphthalinen als stabilen Endprodukten erklären. Das thermodynamisch instabile SO ⁶⁵⁾ könnte aus dieser Aromatisierungsreaktion, die naturgemäß leichter als z.B. die Abspaltung von SO aus Thiiran-1-oxid ⁷⁶⁾ verlaufen muß, entweder im elektronischen Grundzustand, einem $^3\Sigma^-$ -Zustand, oder in einem angeregten Singulett - Zustand hervorgehen ⁷⁷⁾.

Bekanntlich ist das unsubstituierte 1-Benzoxepin thermisch stabil ⁷⁸⁾, das 1-Benzothiepin zersetzt sich jedoch schon bei Raumtemperatur ²⁷⁾ und das 1-Benzothiepin-1-oxid vermutlich bei noch wesentlich tieferer Temperatur. Die Ursachen für ein

derart unterschiedliches Stabilitätsverhalten dieser 1-Benzoheterotropilidene lassen sich durch qualitative Betrachtungen, etwa an Hand eines Orbitalwechselwirkungsdiagramms eines Hexatrien - Systems mit einem freien Elektronenpaar am Heteroatom, wie sie von Stohrer⁵⁰⁾ u.a. zur Erklärung der unterschiedlichen Tendenz zur Valenzisomerisierung von Oxepinen und Azeptinen durchgeführt wurden, nicht mit Sicherheit ableiten. So könnte man zwar in analoger Weise die unterschiedliche Sta-



bilität von Oxepinen, Thiepinen und Thiepin-1-oxiden mit einem mehr oder weniger vorhandenen "antiaromatischen" Cycloheptatrienid-7-anion - Charakter ⁸⁰⁾ des π -Systems dieser 7-Ringe korrelieren, demgegenüber steht jedoch die Fähigkeit der 7-Ringe durch Ausbildung einer unterschiedlich stark gewölbten Bootform die elektronische Destabilisierung zu mindern. Daher läßt sich zur Zeit der Einfluß des freien Elektronenpaares auf die Umlagerungstendenz der Heterotropilidene nur bei annähernd gleichem Heteroatom wie im Fall der 1-Benzothiepine und der 1-Benzothiepin-1-oxide diskutieren. Zu diesem Zweck sind im Diagramm auf Seite 38 die Orbitale eines Hexatrien - π -Systems wiedergegeben unter qualitativer Berücksichtigung der aus HMO-Rechnungen ⁸¹⁾ erhältlichen Hückel-Koeffizienten. S und A bezeichnen symmetrisches und antisymmetrisches Verhalten der Orbitale bezüglich der Spiegelebene des Moleküls. Daneben liegt das Orbital S_X eines freien Elektronenpaares am Atom X, wobei die Energie $X=CH^{\ominus}$ entspricht. Für den Fall, daß das freie Elektronenpaar von X mit den π -Orbitalen in Wechselwirkung tritt, wie etwa im Cycloheptatrienid-7-anion, muß es sich in endo-Position befinden:



Da S_X zur vorgegebenen Spiegelebene symmetrisch ist, kann es mit den besetzten π -Orbitalen S_1 und S_2 auf destabilisierende Weise, mit dem unbesetzten π -Orbital S_3^* auf stabilisierende Weise in Wechselwirkung treten. Nach der Störungstheorie ⁸¹⁾ gilt, daß je energetisch höher das Donatororbital S_X liegt, umso stärker die stabilisierende und umso schwächer die destabilisierende Wechselwirkung sein wird. Zugleich ist mit

einem Anwachsen der stabilisierenden Wechselwirkung eine zunehmende Population des zuvor unbesetzten Orbitals S_3^* verbunden, welches bei einem disrotatorischen Ringschluß des Hexatrien - Systems zwischen den π -Atomorbitalen, aus denen die σ -Bindung hervorgeht, bindend ist. So kann man davon ausgehen, daß ein Heteroatom X mit guten Donatoreigenschaften das Konformere mit endo-Lage des freien Elektronenpaares von X zwar stabilisiert, zugleich aber die thermische Reaktion des 7-Ringes begünstigt.

Die Donatorfähigkeit eines Heteroatoms ist dabei nicht nur von der energetischen Lage seines freien Elektronenpaares abhängig, sondern auch vom Grad der Überlappung mit dem 6π -System. Auf $X=S$ bezogen bedeutet dies, daß zwar das $n-MO$, wie man aus dem Photoelektronen - Spektrum des Dibenzo[b]thiepins (I.P.=8.39 eV) weiß⁸²⁾, relativ hoch liegt, seine Überlappungseigenschaften aufgrund des diffusen Orbitalcharakters jedoch weniger gut sind. Für $X=SO$ liegt eine, die Überlappung begünstigende Kontraktion des $n-MO$'s vor, die zusammen mit der berechtigten Annahme, daß seine Energielage infolge der destabilisierenden Wechselwirkung der besetzten n -Orbitale am Sauerstoff- und am Schwefelatom kaum wesentlich abgesenkt ist, für bessere Donatoreigenschaften im Vergleich zu $X=S$ spricht. Die daraus sich ableitende erhöhte thermische Instabilität der Thiepinsulfoxide gegenüber den Thiepinen konnte für 1-Benzothiepin-1-oxide in dieser Arbeit experimentell (vgl. IV.1.) nachgewiesen werden.

Schließlich läßt sich das thermische Verhalten von Thiepinsulfonium - Verbindungen ($X=\overset{\oplus}{S}R$) auf diesem Wege richtig einordnen. Hier ist zwar eine starke Kontraktion des $n-MO$'s, aber wegen der positiven Ladung eine beträchtliche Absenkung seiner energetischen Lage zu erwarten. Thiepinsulfonium - Verbindungen sollten daher thermisch sehr stabil sein. Diese Vermutung konnte an Hand der vor kurzem dargestellten 1-Benzothiepinium-

fluorsulfate ⁸³⁾ bestätigt werden.

Heterotropilidene sind bekanntlich nicht eben gebaut. Die unterschiedlich gewölbte Gestalt ihrer bootförmigen 7-Ringe könnte Rückschlüsse auf die relative thermische Reaktivität des jeweiligen Heterotropiliden - Systems zulassen. Dies soll im folgenden an drei Beispielen erläutert werden.

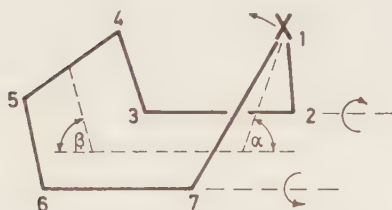


Tabelle III.2.

Δ	α	β
SO	59.6°	40.5°
S	49.1°	30.6°
SO ₂	44.6°	22.8°

An einem 7-Ring - Modell kann man beginnend mit einer flachen Bootform zeigen, daß eine disrotatorische Bewegung der π -Atomorbitale am C-2 und C-7, wie sie im Fall einer thermischen Reaktion gefordert wird, eine Zunahme des "Bug"-Winkels α bedingt. Ein großer, durch eine stark gewölbte Konformation des Heterotropiliden - Moleküls vorgegebener Winkel α könnte daher zu einer Erhöhung der thermischen Reaktivität zusätzlich beitragen. In Tabelle III.2. sind die aus den Röntgenstrukturdaten des 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxids ⁸⁴⁾, des 1-Benzothiepins ³⁴⁾ und des Thiepin-1.1-dioxids ⁸⁵⁾ ermittelten Werte für α angegeben. Nimmt man die ersten zwei Werte als Richtgrößen für die monocyclischen Grundkörper, so ergibt sich, daß die Neigung thermisch zu reagieren vom Thiepin-sulfon - über das Thiepin - zum Thiepinsulfoxid - System zunehmen sollte. Die bisher bekannten Untersuchungen bestätigen diesen Sachverhalt eindeutig.

Aus der Röntgenstruktur des 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxids geht außerdem hervor, daß sich das Sauerstoffatom der SO-Gruppe in exo-Position befindet und damit die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Schwefelatom mit dem 6π -System tatsächlich möglich ist. Bei Thiepinen sollte diese Wechselwirkung aus den erwähnten Gründen weniger gut und bei Thiepinsulfonen naturgemäß überhaupt nicht möglich sein. Es scheint naheliegend, eine in dieser Reihe abnehmende Delokalisierung eines freien Elektronenpaares am Schwefelatom im Zusammenhang mit einer sich verkleinernden Abweichung von einer planaren Gestalt der Moleküle zu sehen, wie aus einem Vergleich der α - und β -Werte in Tabelle III.2. hervorgeht.

IV. Die thermischen Umlagerungsversuche

Die experimentelle Untersuchung des thermischen Reaktionsverhaltens sollte im Falle der zugänglich gemachten 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide (9), (25), (35) und (21) die folgenden Sachverhalte eindeutig nachweisen:

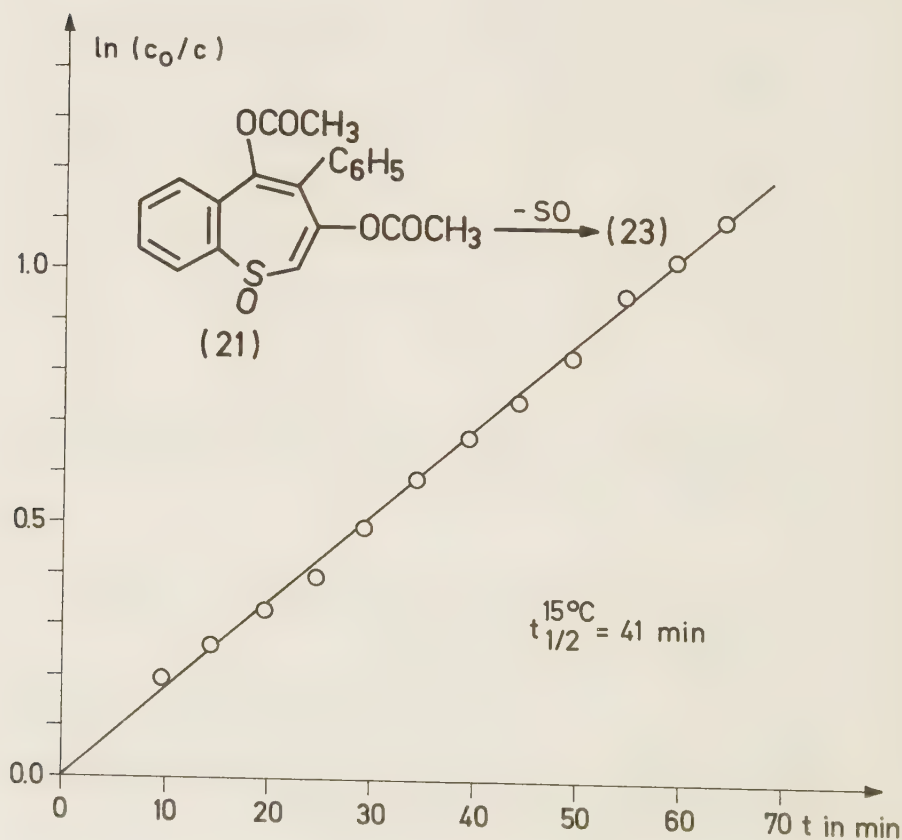
- a) Die erhöhte thermische Reaktivität der 1-Benzothiepin-1-oxide im Vergleich zu den zugrundeliegenden 1-Benzothiepinen.
- b) Die Abhängigkeit der thermischen Stabilität von der π -Donorstärke der Substituenten der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxid - Derivate.
- c) Den in Analogie zum angenommenen Reaktionsverlauf der 1-Benzoxepine und 1-Benzothiepine sich ergebenden Zerfall der 1-Benzothiepin-1-oxide nach 1. Ordnung.

Des weiteren wird eine bisher bei den 4-Phenyl-1-benzothiepinen nicht erkannte thermische Isomerisierung in 1-Thionaphthol - Derivate als Konkurrenzreaktion zur Schwefeleliminierung präparativ untersucht.

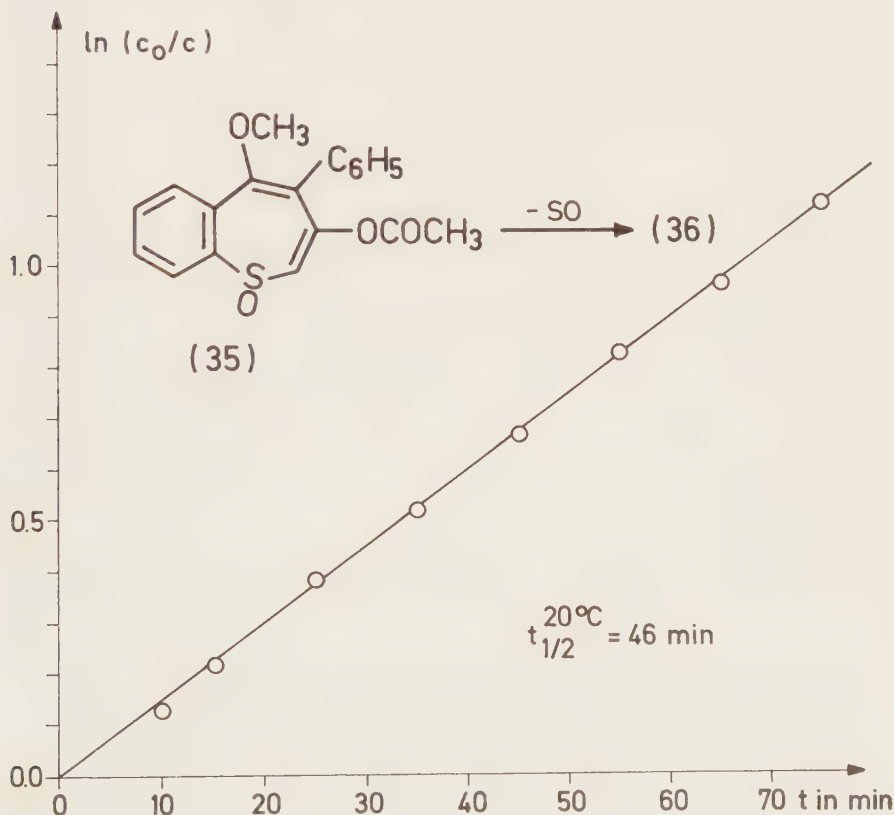
1. Die thermische Umlagerung der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide (9), (25), (35) und (21)

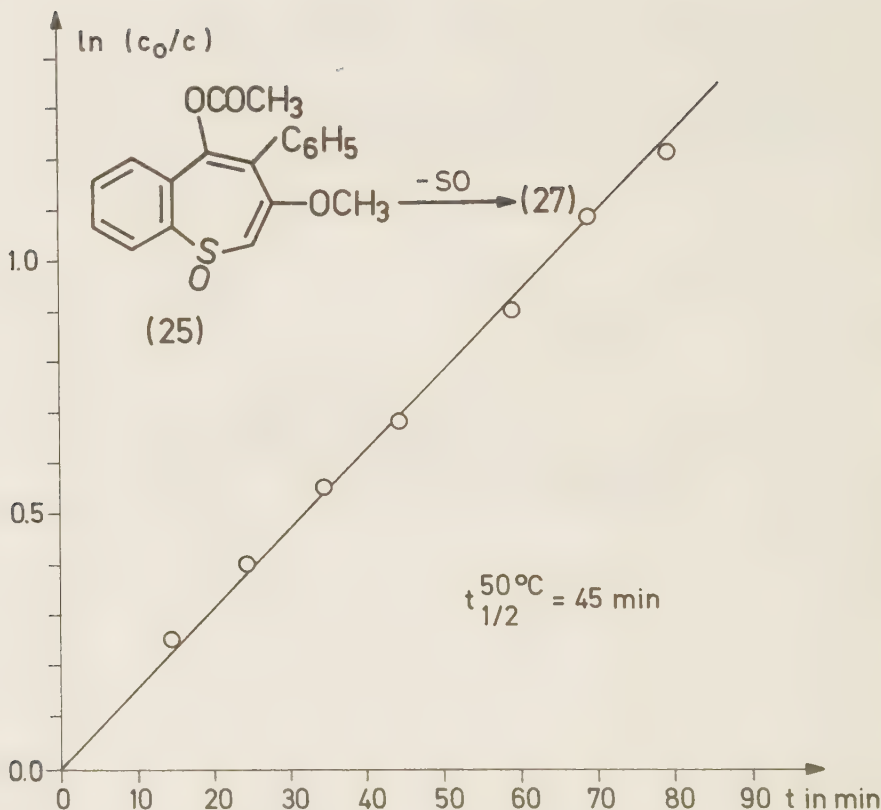
Die für eine qualitative Reihung der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide (9), (25), (35) und (21) in Bezug auf ihre thermische Umlagerungsbereitschaft notwendigen orientierenden kinetischen Messungen wurden in einem 60 MHz NMR-Gerät (Fa. Jeol) mit dazugehöriger Temperaturregeleinheit VT-3-C durchgeführt.

Die Messung der jeweiligen Umlagerungstemperatur und die Überprüfung der Temperaturkonstanz zu Beginn der Versuche wurde entsprechend dem Vorschlag des Geräteherstellers unter Verwendung einer Propan-1,3-diol - Probe für Temperaturen über 20°C bzw. einer Methanol - Probe für Temperaturen unter 20°C durchgeführt. Mittels einer Eichkurve ⁷⁹⁾ kann die Temperatur aus



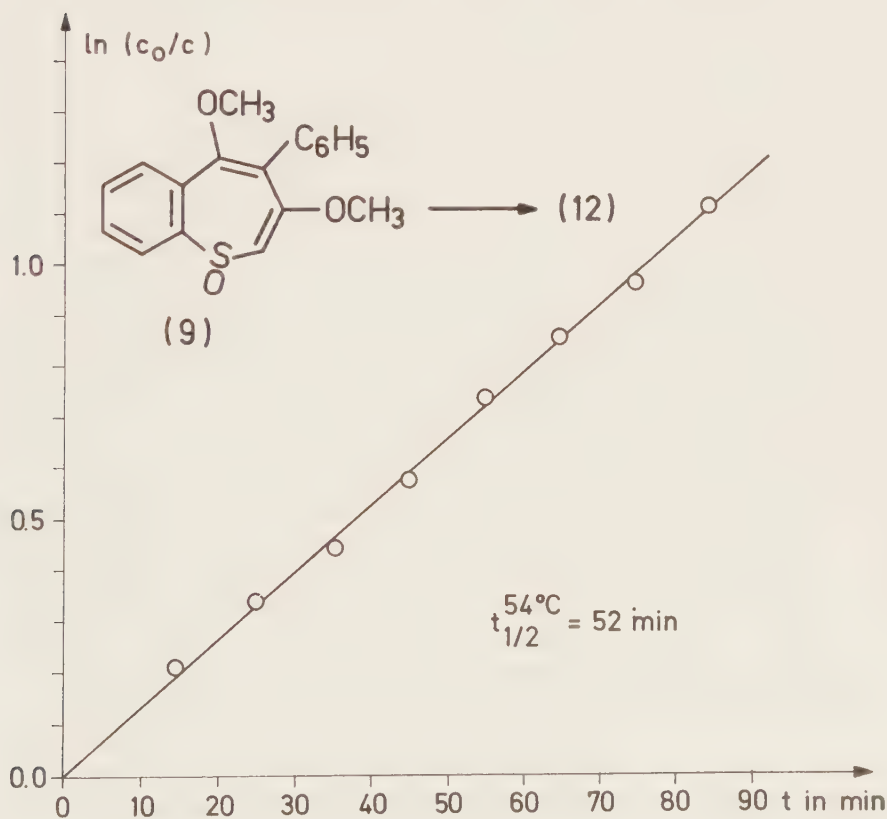
der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Hydroxylprotonen dieser Alkohole ermittelt werden. Die Umlagerungen wurden an entgasten und anschließend mit Stickstoff gesättigten 0.75 m Lösungen der chromatographisch gereinigten Edukte in CDCl_3 in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen etwa über zwei Halbwertszeiten hinweg beobachtet und graphisch ausgewertet.





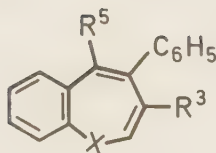
Dabei zeigte sich, daß erwartungsgemäß ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung befolgt wird, eine Tatsache, die die Annahme eines mechanistisch gleichartigen Reaktionsablaufes rechtfertigt. Am thermolabilsten war das 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (21), das bereits bei 15°C mit einer Halbwertszeit von 41 min in 1.3-Diacetoxy-2-phenyl-naphthalin (23) umlagerte. Als etwas, wenn auch nur wenig stabiler erwies sich das 3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-

benzothiepin-1-oxid (35), wobei die Halbwertszeit des Zerfalles bei 20°C in 1-Acetoxy-3-methoxy-2-phenylnaphthalin (36) 46 min betrug. Um etwa dieselbe Zerfallsgeschwindigkeit wie bei (35) zu erreichen, mußte man die Temperatur bei der Umlagerung von 5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (25) in 1-Acetoxy-3-methoxy-2-phenylnaphthalin (27) auf 50°C erhöhen. Als Halbwertszeit wurden 45 min ermittelt.



Als am thermostabilsten erwies sich das 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (9), dessen Umlagerung in 1.3-Dimethoxy-2-phenylnaphthalin (12) bei 54°C mit einer Halbwertszeit von 52 min erfolgte. Eine Zusammenstellung der bei den betreffenden Reaktionstemperaturen aus den Halbwertszeiten errechneten Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls der vier Thiepinsulfoxide ist in Tabelle IV.1. gegeben. Da nur jeweils eine Meßreihe durchgeführt wurde, handelt es sich hierbei um Näherungswerte.

Tabelle IV.1.



R ³	OAc	OAc	OCH ₃	OCH ₃
R ⁵	OAc	OCH ₃	OAc	OCH ₃
X=SO	(21)	(35)	(25)	(9)
T, °C	15	20/10	50	54
k · 10 ⁴ s ⁻¹	2.8	2.5/0.7	2.5	2.2
X=S 55)	(3)	(34)	(24)	(8)
T, °C	64	59	90	90
k · 10 ⁴ s ⁻¹	2.8	0.6	2.5	1.9
zunehmende Umlagerungs- bereitschaft				

Es ist eindeutig ersichtlich, daß die Stabilität in der Reihenfolge

$$(21) < (35) \ll (25) < (9)$$

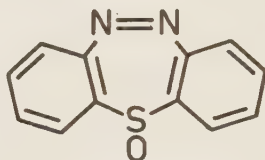
zunimmt. Die Ursache dafür kann nur darin liegen, daß die Substituenten (R³, R⁵) mit entsprechend den σ_R^O -Konstanten

zunehmender Donorwirkung auf das π -Elektronensystem des Heteroringes die Umlagerungsbereitschaft der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxid - Derivate verringern, wobei sich Substituenten am C-3 (R^3) wesentlich stärker auswirken als am C-5 (R^5). Wären für die Stabilitätsunterschiede überwiegend sterische Wechselwirkungen verantwortlich, so müßte sich der Übergang von der Methoxy-Gruppe zur räumlich anspruchsvolleren ⁸⁶⁾ Acetoxy-Gruppe in Bezug auf eine Stabilitätsabnahme stärker am C-5 bemerkbar machen als am C-3; denn wie an Molekülmodellen ⁸⁷⁾ leicht ersichtlich ist, ist die Überschneidung des van der Waals'schen Wirkungsbereiches eines Substituenten am C-5 mit dem der Phenyl-Gruppe und dem des peri-H-Atoms bei weitem größer als dies für einen Substituenten am C-3 und die beiden vicinalen Reste der Fall ist. Diese Betrachtungsweise gilt auch für die sterisch günstige, zur Ebene der $\Delta^{4,5}$ -Bindung nicht koplanare Anordnung der Phenyl-Gruppe.

Für die untersuchten 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide ergibt sich damit in Bezug auf ihre substituentenabhängige thermische Stabilität qualitativ das gleiche Bild wie bei den 4-Phenyl-1-benzothiepinen. Letztere lagern jedoch erst bei um 40 - 50°C höheren Temperaturen mit in ihrer Größenordnung denen der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide ähnlichen Geschwindigkeiten (vgl. Tabelle IV.1.) um. Dieses Ergebnis beweist eindeutig, daß 1-Benzothiepin-1-oxide erheblich thermolabiler als vergleichbare 1-Benzothiepine sind. Es läßt zudem erwarten, daß die Isolierung und Handhabung von Sulfoxiden thermisch besonders empfindlicher 1-Benzothiepine, wie z.B. die des 1-Benzothiepin-1-oxids, dem Grundkörper dieser Substanzklasse, oder die von π -acceptorsubstituierten 1-Benzothiepin-1-oxiden nur beträchtlich unterhalb von Raumtemperatur möglich sein sollte.

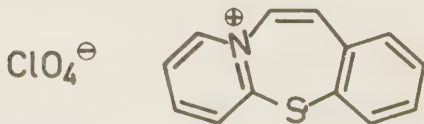
Die Erkenntnisse über das thermische Verhalten von 1-Benzothiepin-1-oxiden sollten auch einen Vergleich mit den ther-

mischen Eigenschaften anderer literaturbekannter Thiepin-sulfoxid - Derivate oder Verbindungen mit ähnlichem π -Elektronensystem ermöglichen. Leider existieren für das Dibenzo[bf]thiepin-5-oxid keine entsprechenden Untersuchungen, aus denen eine gegenüber dem Dibenzo[bf]thiepin erhöhte Bereitschaft zur Umlagerung in Phenanthren ersichtbar ist. Bezieht man jedoch das Dibenzo[bf][1.4.5]thiadiazepin-1-oxid⁸⁸⁾, das zum Dibenzo-



[bf]thiepin-5-oxid isoelektronisch ist, in die Betrachtungen mit ein, so läßt sich folgendes aus den experimentellen Angaben ableiten. Obwohl das Dibenzo[bf][1.4.5]thiadiazepin bis 210°C stabil ist, zerfällt sein Sulfoxid schon bei 65°C in Toluol mit einer Halbwertszeit von 81 min in Benzocinnolin und intermediäres SO. Daraus ergibt sich in Analogie zum Fall der 1-Benzothiepin-1-oxide eine Destabilisierung des Sulfoxides gegenüber dem Sulfid. Die Umlagerung in Benzocinnolin verläuft nach einer Reaktion 1. Ordnung, eine Tatsache, die einen Mechanismus ähnlich dem des Zerfalls der 1-Benzothiepin-1-oxide naheliegend erscheinen läßt.

Auch die S-Oxide des in Lösung noch bei ca. 100°C stabilen Pyrido-[2.1-b]benzo[f][1.3]thiazepinium-perchlorats und die

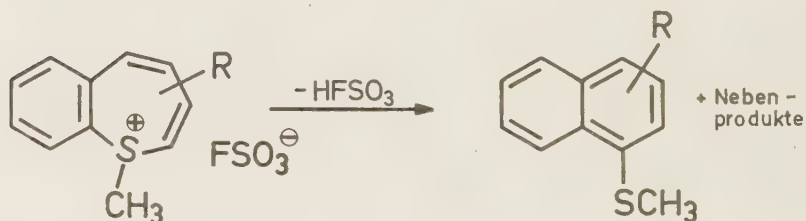


seiner substituierten Vertreter ⁸⁹⁾ sind bei 65°C so thermolabil, daß man beim Versuch ihrer Darstellung (Wasserstoffperoxid/Essigsäure, 65°C) nur Phenanthrizinium-perchlorate als Produkte einer sich an die Oxidation zum Sulfoxid anschließenden SO-Eliminierung erhält. Für diesen Fall läßt sich erneut auf eine relativ geringere thermische Stabilität des Sulfoxides gegenüber dem Sulfid schließen.

Sowohl beim Dibenzo[bf][1.4.5]thiadiazepin als auch beim Pyrido[2.1-b]benzo[ff][1.3]thiazepinium-perchlorat läßt sich die Wirkung, den die ausgehend vom Dibenzo[bf]thiepin durch Substitution eines Teils der C-Atome verursachte Erhöhung des Ionisierungspotentials und der Elektronenaffinität an den betreffenden Zentren des 7-Ringes auf dessen π -Elektronensystem ausübt, qualitativ mit der Wirkung von π -acceptorsubstituierten C-Atomen im 7-Ring eines Dibenzo[bf]thiepins vergleichen. Geht man davon aus, daß in Anlehnung an die Erkenntnisse über das thermische Verhalten von 1-Benzothiepinen, Dibenzo[bf]thiepine durch Acceptor-Substituenten ebenfalls destabilisiert werden, so wäre daraus eine zum unsubstituierten Dibenzo[bf]thiepin vergleichsweise geringere thermische Beständigkeit des Dibenzo[bf][1.4.5]thiadiazepin und des Pyrido[2.1-b]benzo[ff][1.3]thiazepinium-perchlorats abzuleiten. Dies würde dann auch höchstwahrscheinlich auf einen Vergleich der Stabilität der Sulfoxid - Derivate zutreffen. Entsprechende experimentelle Untersuchungen stehen bisher noch aus, sie könnten jedoch zur Klärung des Acceptor - Effektes auf Thiepin - bzw. Thiepinsulfoxid - Systeme dienen.

2. Die 1-Benzothiepin - 1-Thionaphthol - Isomerisierung als Konkurrenzreaktion zur Schwefeleliminierung geeignet substituierter 1-Benzothiepine

Die wärmeinduzierte Isomerisierung substituierter 1-Benzothiepine in 1-Thionaphthole wurde in der Literatur wie erwähnt erst an einem einzigen Beispiel ²⁴⁾ beschrieben. Längere Zeit bekannt ist dagegen eine ähnliche Reaktion, die im Fall von 3.5-donorsubstituierten 4-Phenyl-1-benzothiepinen beim Erhitzen in Acetanhydrid/Natriumacetat zu den S-Acetaten der entsprechenden 1-Thionaphthole führt ^{40,54)}. Da sich bei dieser Reaktion eine zuallererst eintretende Acylierung des Schwefelatoms der 1-Benzothiepine nicht ausschließen läßt, kann man sie auch im Zusammenhang mit der thermischen Reaktion substituierter 1-Methyl-1-benzothiepinium-fluorsulfate sehen, die zum Teil unter Bildung von Methyl-naphthylsulfiden abläuft ⁸³⁾:

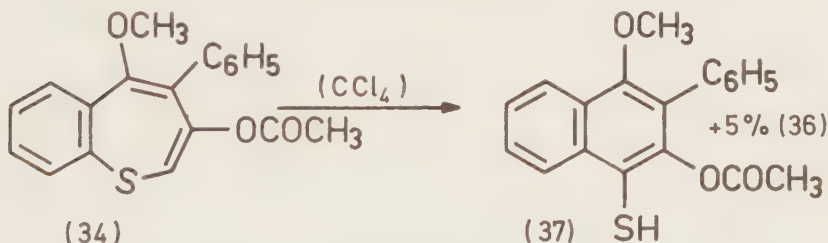


In beiden Fällen kann man davon ausgehen, daß die Schwefeleliminierung durch den Sulfoniumcharakter der Edukte erschwert ist. Bei den folgenden Beispielen für eine 1-Thionaphthol - Isomerisierung aus 1-Benzothiepinen sind Sulfonium-Zwischenstufen jedoch wenig wahrscheinlich.

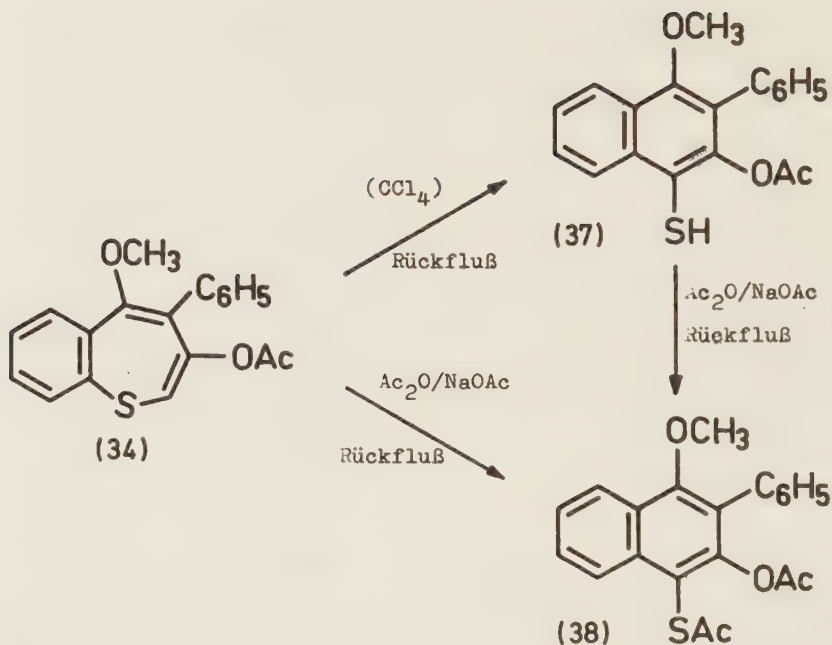
2.1. Die Isomerisierung von 3-acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (34)

Erhitzte man eine ca. 0.1 m Lösung von (34) in Tetrachlor-

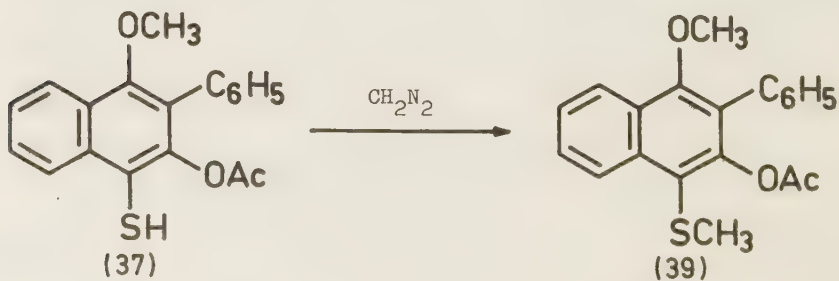
kohlenstoff unter Stickstoffatmosphäre einige Stunden unter Rückfluß, so konnte im Gegensatz zu ähnlichen Versuchen in Cyclohexan ²³⁾ fast keine Gelbfärbung durch abgeschiedenen Schwefel beobachtet werden. Die Vermutung, daß die Umlagerung von (34) im wesentlichen auf anderem Wege als dem bereits beschriebenen, der unter Schwefelabspaltung zum 3-Acetoxy-1-methoxy-2-phenylnaphthalin (36) führt, verlaufen war, wurde durch ein ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktgemisches bestätigt. Trotz vollständigem Abreagierens von (34) waren nur ca. 5% des Naphthalin-Derivates (36) entstanden. Die Analyse und die spektralen Daten des aus Methanol kristallisierten Hauptproduktes (Ausbeute 80%) der Umlagerung von (34) deuteten darauf hin, daß es sich dabei um das zu (34) konstitutionsisomere 2-Acetoxy-4-methoxy-3-phenyl-1-thionaphthol (37) zu handeln schien.



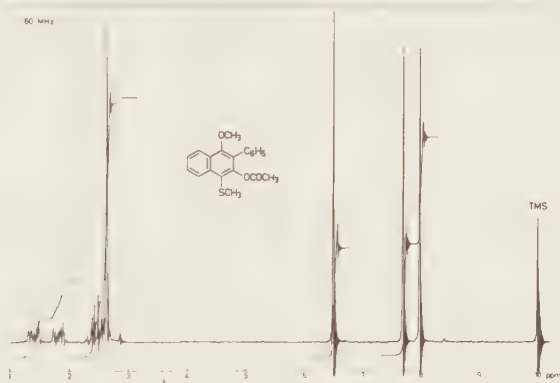
Diese Annahme wurde zunächst einmal dadurch gestützt, daß die Umsetzung von reinem (37) mit Acetanhydrid/Natriumacetat ausschließlich Thioessigsäure-S-[2-acetoxy-4-methoxy-3-phenylnaphthyl-(1)-ester] (38) lieferte, eine Verbindung, die bereits aus (34) direkt dargestellt worden war ⁵⁴⁾. Die Reaktion (34) $\rightarrow$ (38) wurde experimentell wiederholt und konnte voll bestätigt werden. Die auf den zwei verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen (38) erwiesen sich in allen Eigenschaften als identisch, wobei auch ein Mischschmelzpunkt keine Depression zeigte.



Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Struktur von (37) war die Darstellung des Methyl-[2-acetoxy-4-methoxy-3-phenylnaphthyl-(1)]-sulfids (39) aus (37) mit Diazomethan in Äther ⁹⁰).

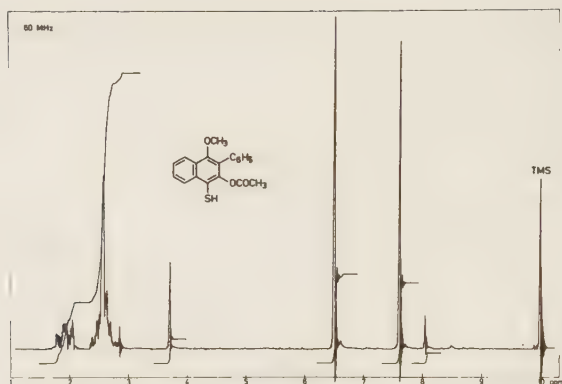


Strukturbeweisend für (39) ist neben den sonstigen spektralen und analytischen Daten das an dieser Stelle wiedergegebene ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3).



$\tau = 8.0$	s	Singulett der Acetoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 7.7$	s	Singulett der Methylmercapto-Gruppe, (3H)
$\tau = 6.51$	s	Singulett der Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 2.4 - 2.9$	m	Protonen der Phenyl-Gruppe und der H-Atome am C-6 und C-7, (7H)
$\tau = 1.7 - 1.9$	m	H-Atom am C-5, entschirmt durch 4-OCH ₃ , (1H)
$\tau = 1.3 - 1.5$	m	H-Atom am C-8, entschirmt durch 1-SCH ₃ , (1H).

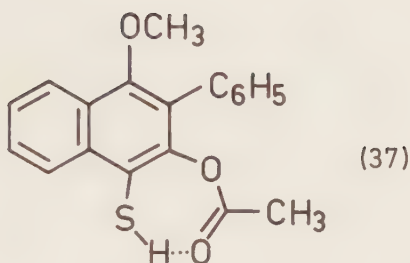
Nach der Klärung der Struktur der Verbindung (37) auf chemischem Wege ließ sich auch deren ^1H -NMR-Spektrum (0.9 m in CDCl_3) eindeutig interpretieren.



Für die Zuordnung der Resonanzfrequenzen gilt:

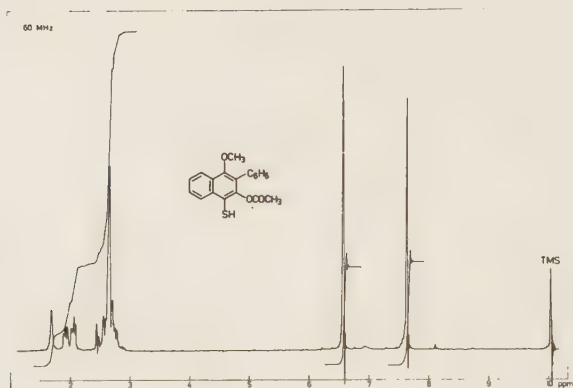
$\tau = 7.67$	s	Singulett der Acetoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 6.53$	s	Singulett der Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 3.73$	s	Singulett der SH-Gruppe, (1H), mittels D_2O austauschbar
$\tau = 2.4 - 2.9$	m	aromatische Protonen, (7H)
$\tau = 1.8 - 2.1$	m	Protonen am C-5 und C-8, (2H).

Zunächst überrascht die Tieffeldverschiebung des Protons der SH-Gruppe aus dem für Mercaptane üblichen Bereich von $\tau = 6-7$ ⁹¹⁾. Bekanntlich führen jedoch Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Entschirmung der an den Austauschvorgängen beteiligten Protonen. Da Verdünnungsversuche außerdem ergaben, daß die Resonanzfrequenz des Mercaptoprotons wenig konzentrationsabhängig war, erscheint es sinnvoll, eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton der SH-Gruppe und der Carbonylgruppe des Acetoxy-Substituenten von (37) anzunehmen:



Eine ähnliche Chelatbildung wurde z.B. bei der Tautomerie von β -Thioketothiolesteren ⁹²⁾ beobachtet. Während bei in der Kälte bereiteten frischen Lösungen (CDCl_3) von (37) hauptsächlich die Chelatform (ca. 90%) vorherrschte, begünstigte eine Erhöhung der Temperatur erwartungsgemäß die Entstehung von nichtchelatisiertem (37). Der Vorgang wurde im ^1H -NMR-Spektrum oberhalb von $\tau = 6.5$ durch die Zunahme von Signalen bei $\tau = 8.03$ (s, 2-OOCOCH_3), $\tau = 6.62$ (s, 1-SH , mittels D_2O austauschbar) und $\tau = 6.53$ (s, 4-OCH_3) sichtbar und ist im auf Seite 56 abgebildeten ^1H -NMR-Spektrum von (37) bereits zu erkennen. Längere Zeit bei 50°C temperierte Proben zeigten einen wesentlich größeren Anteil (bis ca. 30%) von (37) ohne intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung. Gab man zu einem derartigen Gemisch einen starken Wasserstoffbrückenacceptor wie Dimethylsulfoxid, so trat eine neue konzentrationsabhängige SH-Resonanzfrequenz unterhalb von $\tau = 2$ auf verbunden mit einer Abnahme der ursprünglichen SH-Signale, die zuletzt völlig verschwanden. Der endgültige Zustand wird durch das folgende ^1H -NMR-Spektrum ersichtlich (100 mg (37) in 0.35 ml CDCl_3 /0.05 ml DMSO):

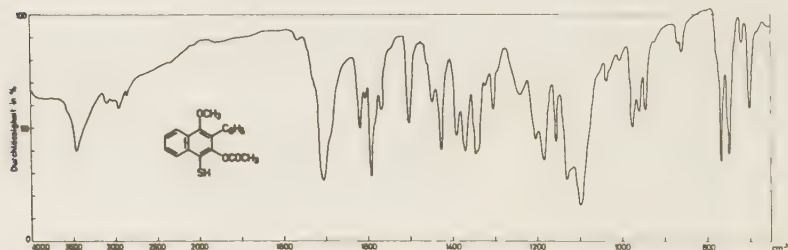
$\tau = 7.63$	s	Singulett der Acetoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 6.56$	s	Singulett der Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 2.4 - 2.8$	m	aromatische Protonen, (7H)



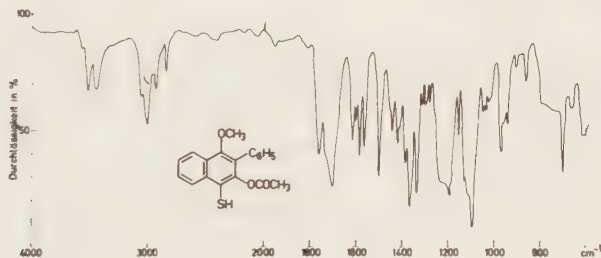
$\tau = 1.8 - 2.4$ m H-Atom am C-5 und C-8, (2H)
 $\tau = 1.67$ s Proton der SH-Gruppe, (1H),
 mittels D_2O austauschbar.

Aus den 1H -NMR-spektroskopischen Daten läßt sich jetzt auf das nahezu ausschließliche Vorliegen einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen (37) und Dimethylsulfoxid schließen.

Das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen in (37) wird auch durch die IR-Spektren dieser Verbindung bestätigt.

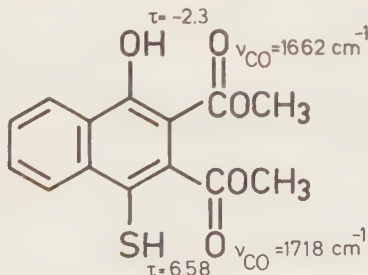


Bekanntlich verursachen solche Effekte bei daran beteiligten Carbonylgruppen Verschiebungen zu tieferen Frequenzen um 40 - 60 cm^{-1} ⁹³). Im IR-Spektrum (KBr) von 3-Acetoxy-1-methoxy-2-phenylnaphthalin (36), das keine Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen hat, erscheint die Carbonylab-sorption bei 1755 cm^{-1} . Dagegen findet sich die entsprechende Bande im IR-Spektrum (KBr) des 1-Thionaphthol - Derivates (37) (S. 58) bei 1705 cm^{-1} . Demnach muß man für (37) im kristallinen Zustand im wesentlichen H-Brückenbindung, sehr wahrscheinlich vom Chelat-Typ annehmen. Das IR-Spektrum von (37) in Chloro-form-Lösung zeigt dagegen zusätzlich zur Carbonylbande bei 1710 cm^{-1} eine weitere bei 1760 cm^{-1} , die nur von in Lösung



entstandenem nichtchelatisiertem (37) herrühren kann.

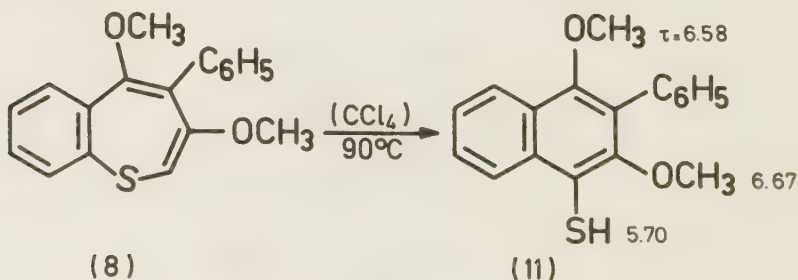
Ein Blick auf die spektroskopischen Daten des folgenden von



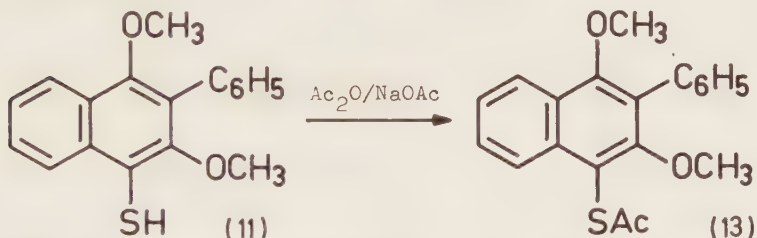
Reinhoudt et al. ²⁴⁾ ebenfalls aus einem substituierten 1-Benzothiepin dargestellten 1-Thionaphthol - Derivates zeigt, daß bei jenem Anzeichen für eine H-Brückenbindung vom Chelat-Typ nur für die OH-Gruppe vorliegen, für die SH-Gruppe jedoch fehlen. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Ausbildung zweier intramolekularer H-Brückenbindungen in diesem Molekül zu einer sterisch ungünstigen Annäherung der Substituenten am C-2 und am C-3 führen würde und wahrscheinlich deshalb nicht beobachtet wird.

2.2. Die Isomerisierung von 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (8)

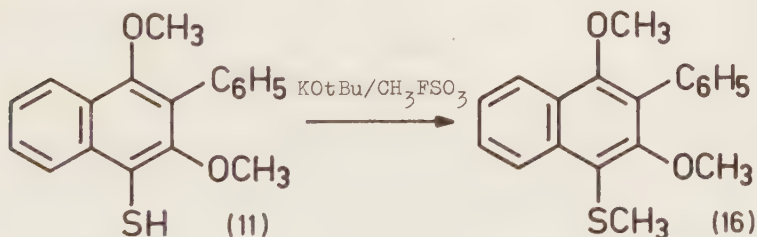
Bisherige Untersuchungen hatten zu dem Ergebnis geführt, daß 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (8) in Cyclohexan ⁵⁴⁾ oder Tetrachlorkohlenstoff ^{54,94)} auf thermischem Wege im wesentlichen 1.3-Dimethoxy-2-phenylnaphthalin (12) und Schwefel ergibt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten thermischen Versuche mit (8) in Tetrachlorkohlenstoff konnten dies jedoch nicht bestätigen; denn längeres Erhitzen von ca. 0.9 m Lösungen von (8) auf 90°C führten praktisch zu einem einzigen Produkt, dessen ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) nur als das von 2.4-Dimethoxy-3-phenyl-1-thionaphthol (11) gedeutet werden konnte.



Das sauerstoffempfindliche, ölige (11) wurde zur weiteren Charakterisierung sofort mit Acetanhydrid/Natriumacetat umgesetzt, wobei in 79%iger Ausbeute der bereits bekannte, auf direktem Wege aus (8) mit Acetanhydrid/Natriumacetat erhaltene Thioessigsäure-S-[2.4-dimethoxy-3-phenyl-naphthyl-(1)-ester] (13) entstand.

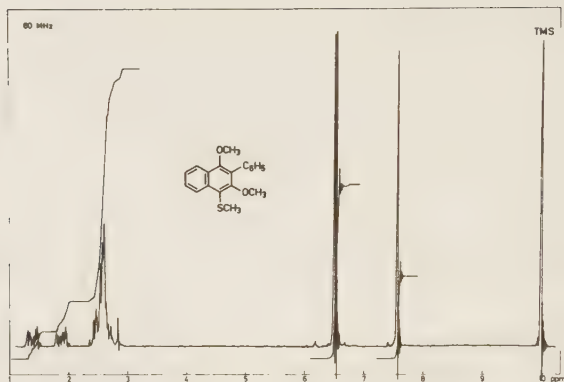


Ferner wurde (11) mit Kalium-tert-butylat deprotoniert und das resultierende Anion mit Fluorsulfonsäure-methylester methyliert.



Das ^1H -NMR-Spektrum des hierbei erwartungsgemäß entstandenen Methyl-[2.4-dimethoxy-3-phenyl-naphthyl-(1)]-sulfids (16) sei an dieser Stelle angeführt (Lösung in CDCl_3):

$\tau = 7.57$	s	Methylmercapto-Gruppe, (3H)
$\tau = 6.54$	s	Methoxy-Gruppe am C-2, (3H)
$\tau = 6.51$	s	Methoxy-Gruppe am C-4, (3H)
$\tau = 2.3 - 2.8$	m	aromatische Protonen der Phenyl-



Gruppe und der H-Atome am C-6 und C-7, (7H)

$\tau = 1.73 - 1.97$ m

Proton am C-5, (1H), entschirmt durch die 4-OCH₃-Gruppe

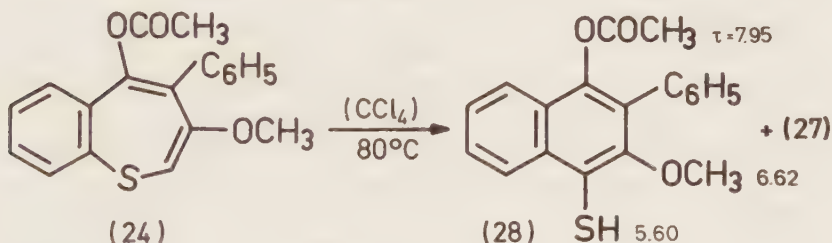
$\tau = 1.2 - 1.47$ m

Proton am C-8, (1H), entschirmt durch die SCH₃-Gruppe.

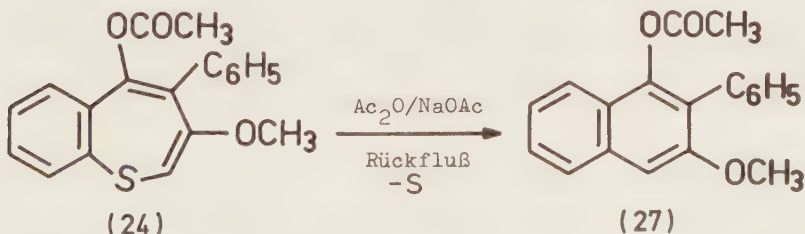
Damit konnte bewiesen werden, daß die thermische Reaktion von (8) unter den gegebenen Bedingungen (CCl₄, 90°C) ausschließlich im Sinne einer 1-Benzothiepin - 1-Thionaphthol - Isomerisierung verläuft, die durch das verwendete Lösungsmittel CCl₄ begünstigt wird. So entsteht bei der Thermolyse von (8) in Cyclohexan in beträchtlichem Maße das schwefelfreie Naphthalin (12) neben (11), wie bei einer genaueren Überprüfung der eingangs erwähnten älteren Untersuchungen offenbar wurde ⁵⁵⁾.

2.3. Versuche zur Isomerisierung von 5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (24) und 5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (30)

Präparativ wenig zufriedenstellend verlief die Thermolyse von 5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (24) in CCl_4 bei 80°C . $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen des Produktgemisches ließen zwar erkennen, daß das 1-Thionaphthol (28) als Hauptprodukt entstanden war, Versuche zur Abtrennung von (28)



von 1-Acetoxy-3-methoxy-2-phenylnaphthalin (27) schlugen jedoch fehl. (24) ist das erste 2.5-donorsubstituierte 4-Phenyl-1-benzothiepin, das beim Erhitzen mit Acetanhydrid/Natriumacetat unter Schwefeleliminierung reagiert.



Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes der Umsetzung zeigte die ausschließliche Entstehung von (27).

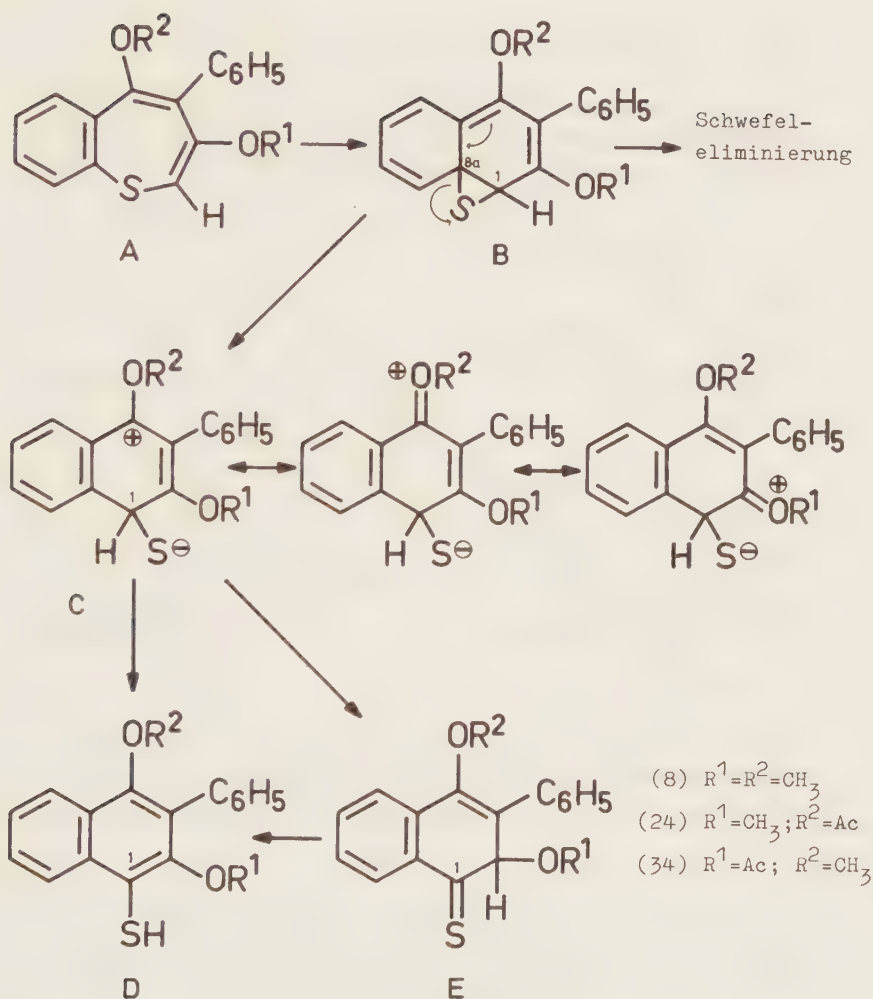
Die thermische Reaktion von 5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (30) bei 80°C in Tetrachlorkohlenstoff führte unter Schwefeleliminierung zur Entstehung von 1-Methoxy-2-phenylnaphthalin, wie bereits beschrieben wurde ^{54,94)}.

2.4. Mechanistische Betrachtungen der 1-Benzothiepin - 1-Thionaphthol - Isomerisierung

Nimmt man auch für die 1-Benzothiepin - 1-Thionaphthol - Isomerisierung substituierter 1-Benzothiepine ein 1.8a-Naphthalinepisulfid B (vgl. S. 65) als Zwischenstufe an, so muß anschließend eine Öffnung des Episulfids erfolgen. Begünstigt würde diese Ringöffnung bei allen 1-Benzothiepinen wie bei den Benzoxepinen durch die Rückgewinnung der Aromatisierungsenergie des ankondensierten Benzolringes; sie tritt bei den meisten 1-Benzothiepinen jedoch nicht auf, weil die in einer Parallelreaktion ablaufende Schwefeleliminierung mit noch geringerer Aktivierungsenergie zum Zuge kommt und ebenfalls zu einem aromatischen Produkt führt. Mit dieser Schwefeleliminierung wird der Reaktionsschritt B → C in dem Maße konkurrieren können, je mehr die Zwischenstufe C, die den Charakter eines Aryl-alkenylcarbeniumions hat, durch zusätzliche Effekte stabilisiert und damit die Aktivierungsenergie B → C erniedrigt wird. In diesem Sinne sollten starke Donorsubstituenten ⁹⁵⁾ am C-2 und C-4 sowie die Solvatisierung ⁹⁶⁾ von C eine Rolle in Bezug auf die Entstehung von D spielen.

Für dieses Bild spricht, daß nur die 3.5-donorsubstituierten 4-Phenyl-1-benzothiepine (8), (26) und (34) von A nach D reagieren, und der Wechsel des Lösungsmittels von Tetrachlorkohlenstoff zum Cyclohexan die Schwefeleliminierung begünstigt.

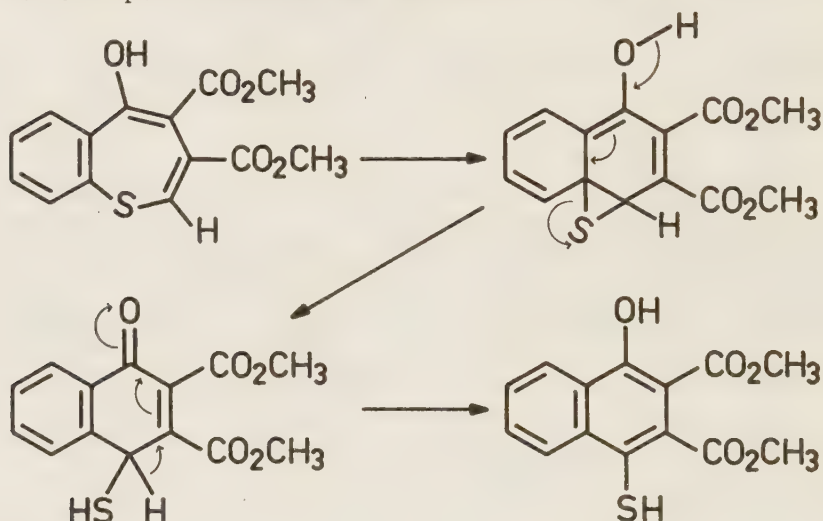
Aus C könnte das aromatische 10 π -System von D entweder durch



Eliminierung des 1-H als Proton oder in Analogie zur thermischen Umlagerung der 1-Benzoxepine durch 1.2-Verschiebung des 1-H als Anion zum Thioketon E und dessen erwartungsgemäß

leicht verlaufende Thioenolisierung entstehen.

Daß die Bildung von D direkt aus C erfolgen könnte, ergibt sich aus einem Vergleich mit der Umlagerung des 5-Hydroxy-1-benzothiepin - Derivates von Reinhoudt et al.²⁴⁾:



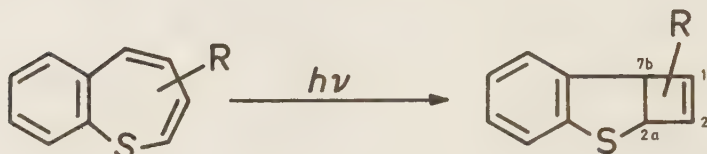
Die dabei höchstwahrscheinlich aus dem 1.8a-Naphthalinepisulfid entstehende Zwischenstufe vom Cyclohexadienon - Typ sollte wie andere Dienone⁹⁷⁾ mit geringer Aktivierungsenergie enolisieren.

Für die Formulierung einer Dienon-Zwischenstufe spricht die Beobachtung, daß nach einer Acylierung der Hydroxy-Gruppe des betreffenden 1-Benzothiepins dessen thermische Umlagerung ausschließlich unter Schwefeleliminierung verläuft; denn aus einem 5-Acetoxy-1-benzothiepin - Derivat ist eine Entstehung der erwähnten Zwischenstufe kaum wahrscheinlich. Reinhoudt et al. erklären diesen Acylierungseffekt mit dem Fehlen einer

Protonenkatalyse, die im Fall des 5-Hydroxy-1-benzothiepin - Derivates durch die acide Hydroxy-Gruppe eintritt und die Umlagerung zum 1-Thionaphthol - Derivat begünstigt. Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Beispiele für eine 1-Benzothiepin - 1-Thionaphthol - Umlagerung, bei denen eine Protonenkatalyse ausgeschlossen ist, lassen eine derartige Deutung dieser Umlagerung sehr fraglich erscheinen.

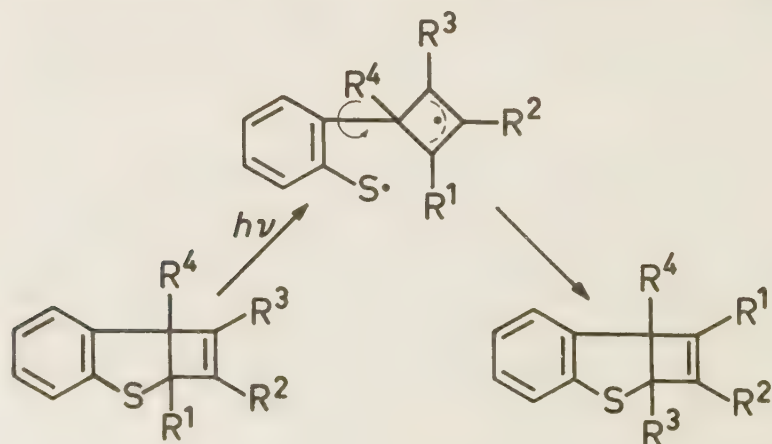
V. Die photochemischen Isomerisierungsversuche

1-Benzothiepine lassen sich auf photochemischem Wege in 2a,7b-Dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophene umlagern:



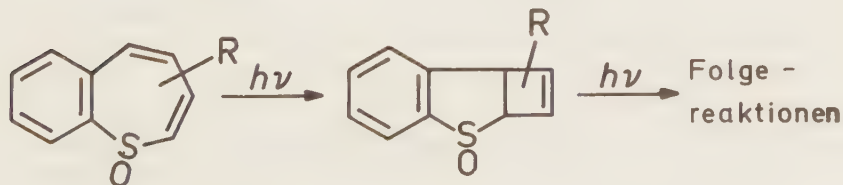
Diese Valenzisomerisierung war zu Beginn der vorliegenden Arbeit vom 1-Benzothiepin²⁷⁾ und einigen substituierten Vertretern dieser Verbindungsklasse^{24,41,54)} bekannt.

Anders als bei der analogen Reaktion der 1-Benzoxepine⁴⁵⁾ muß man jedoch aufgrund der photochemisch leicht spaltbaren C-S - Bindung mit Folgereaktionen rechnen, die wie bei der direkten oder sensibilisierten Photolyse von Thioäthern⁹⁸⁾ radikalisch verlaufen können. Aus dem Primärphotoprodukt könnte dabei über ein stabilisiertes Thiyl-Allyl-Diradikal



und anschließend intramolekularen Ringschluß ein sekundäres Photoprodukt entstehen, das bei verschiedenen Substituenten R^1 und R^3 vom Primärprodukt unterschieden werden kann. Noch vor der Veröffentlichung der Photochemie der ersten 1-Benzothiepine ⁴¹⁾ war eine derartige photochemische Folgereaktion von einmal gebildeten 2a.7b-Dihydro-cyclobuta[bl-1-benzothio-phenen bei der photochemischen [2 + 2]-Addition von Acetylenen an Benzo[blthiophene beobachtet worden ^{99,100)}. Trotzdem wurde in Bezug auf eine entsprechende Sekundärreaktion bei der Photochemie der 1-Benzothiepine nur ein einziger Fall bekannt ⁴³⁾, bis zu Beginn dieser Arbeit an Hand von unter sorgfältiger kinetischer Kontrolle wiederholten Bestrahlungsversuchen an 4-Phenyl-1-benzothiepinen gezeigt werden konnte, daß es sich bei den als Primärprodukte beschriebenen Photoprodukten ^{41,54)} in Wirklichkeit um Folgeprodukte der bereits beschriebenen Art handelte. Daher wurde die lichtinduzierte Reaktion der 4-Phenyl-1-benzothiepine erneut untersucht, wobei durch Substituenten verursachte Geschwindigkeitsunterschiede und die Möglichkeit einer Sensibilisierung berücksichtigt werden sollten.

Mit den 1-Benzothiepin-1-oxiden aus dieser Arbeit ergab sich auch erstmalig die Gelegenheit, die Photoreaktionen dieser Substanzklasse zu untersuchen. Dabei war grundsätzlich zu erwarten, daß die elektrocyclische Primärreaktion maximal zu zwei zueinander epimeren 2a.7b-Dihydro-cyclobuta[bl-1-benzothiophen-3-oxiden führt, von denen aus als Folgereaktionen



neben einer lichtinduzierten Inversion der S-O - Konfiguration ¹⁰¹⁾ auch eine C-S - Spaltung eintreten kann. Letztere ergäbe wahrscheinlich ein Sulfinyl-Allyl-Diradikal, das sich in weiteren Folgereaktionen stabilisieren könnte ¹⁰²⁾.

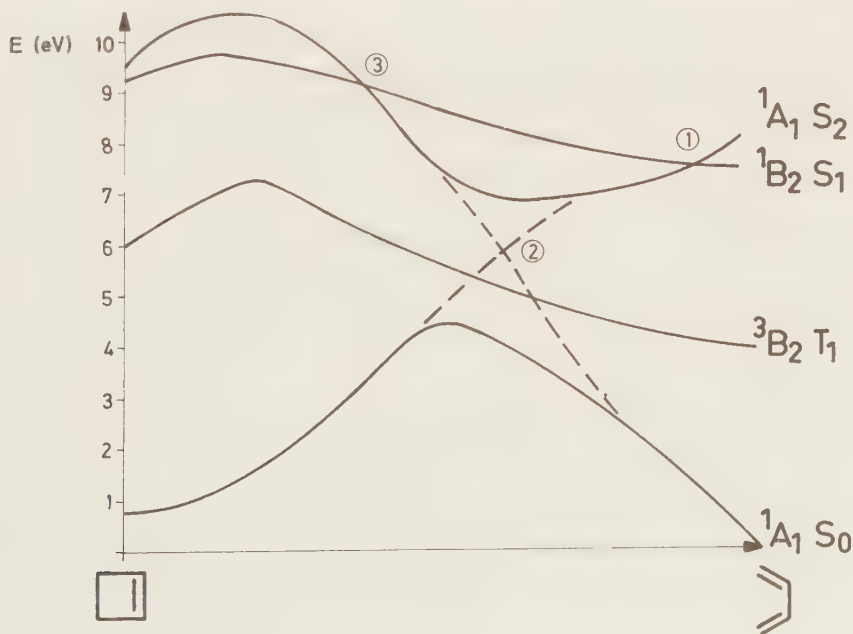
1. Zur Theorie der photochemischen Valenzisomerisierung von 1-Benzothiepinen und 1-Benzothiepin-1-oxiden

Die in dieser Arbeit untersuchten Photoreaktionen der 1-Benzothiepine und die des 3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxids gehören hinsichtlich ihrer Primärreaktion einem Reaktionstyp an, der ganz allgemein dann möglich ist, wenn man Verbindungen, die zwei zueinander konjugierte Doppelbindungen enthalten, die in s-cis-Konfiguration vorliegen, in geeigneter Weise bestrahlt. Diese streng stereospezifisch ablaufende, synchrone, elektrocyclische Butadien - Cyclobuten - Umlagerung ist daher in Bezug auf 7-Ring - Systeme u.a. auch von Tropilidenen ¹⁰³⁾, Troponen ¹⁰⁴⁾, monocyclischen Heterotropilidenen wie Oxepinen und 1H-Azepinen ¹⁰⁵⁾, 1H-1,2-Diazepinen ¹⁰⁶⁾, 1,3-Oxazepinen ¹⁰⁷⁾ und 1-Benzoxepinen ⁴⁵⁾ bekannt.

Aus Orbitalsymmetrie-Überlegungen ³⁷⁾ oder aus der Tatsache eines antiaromatischen Übergangszustandes für den thermischen Verlauf der Cyclobutenbildung ³⁹⁾, die aus sterischen Gründen nur auf disrotatorischem Wege erfolgen kann, ergibt sich, daß dieser Reaktionsweg nur photochemisch erlaubt ist. Dies sagt jedoch noch nichts darüber aus, inwiefern eine solche Reaktion nach einmal erfolgter elektronischer Anregung des Ausgangssystems auch mit den sich daran anschließenden thermischen Desaktivierungsprozessen in wirksamer Weise konkurrieren kann, da der disrotatorische Ringschluß zum Cyclobuten auch aus dem S₁-Zustand des Butadiens zunächst unter Energieaufwand verlaufen muß, wie bereits aus dem dazugehörigen Korrelationsdiagramm von Longuet - Higgins und Abrahamson ¹⁰⁸⁾ ersichtlich ist.

Erst die Berechnung der Potentialflächen dieser Reaktion, wie sie zuerst von van der Lugt und Oosterhoff¹⁰⁹⁾ unter Zugrundelegung eines VB-Modells und später von Grimbert, Segal und Devaquet¹¹⁰⁾ auf der Basis einer ab initio SCF-CI-Methode durchgeführt wurde, läßt den beobachteten Verlauf der Reaktion auch vom energetischen Standpunkt aus rechtfertigen. Aus dem abgebildeten Diagramm¹¹⁰⁾, das einen Schnitt durch die Energiefläche des S_0 -, T_1 -, S_1 - und S_2 -Zustandes für das disrotatorisch ineinander übergehende Butadien - Cyclobuten - System zeigt, ist folgender Sachverhalt ersichtlich.

wie erwartet ist die Aktivierungsenergie für die Grundzustandsreaktion (S_0 -Energiefläche) sehr hoch, für sie ergibt sich ein Wert von ca. 100 kcal/mol. Sie kann als Resultat einer vermiedenen Kreuzung^② der miteinander korrelierenden symmetrischen



Zustände S_0 und S_2 des Systems aufgefaßt werden. Dies ist auch der Grund für die Energiemulde, die S_2 für eine Kernkonfiguration, die der des Übergangszustandes der Grundzustandsreaktion entspricht, besitzt. Da der zweite angeregte Zustand $S_2 (\pi\pi^*)^2$ sowohl beim Butadien als auch beim Cyclobuten nur geringfügig (ca. 0.4 eV) über dem ersten angeregten Zustand $S_1 (\pi\pi^*)$ liegt, kommt es zu einer Überschneidung ① und ③ der entsprechenden Energieflächen. Diese Kreuzungen sind nur für eine symmetrische (Spiegelebene) Kernkonfiguration erlaubt und können durch eine unsymmetrische Kernkonfiguration aufgehoben werden.

Ausgehend vom Butadien läßt sich der disrotatorische Ringschluß folgendermaßen beschreiben. Nach der entsprechend den Auswahlregeln erlaubten Anregung des Butadiens in den S_1 -Zustand können Moleküle, die durch eine Schwingungsenergie von ca. 5 kcal/mol hinreichend aktiviert sind, mittels einer unsymmetrischen Kernkonfiguration auf die Energiefläche S_2 gelangen, wo die Reaktion unter Energiegewinn bis zur Mulde fortschreiten kann. Der Energieunterschied zwischen dem Maximum in S_0 und dem Minimum in S_2 beträgt ca. 1 eV. Von letzterem kann das reagierende System auf die S_0 -Energiefläche zurückkehren (internal conversion), von wo es den Grundzustand des Cyclobutens oder den des Butadiens erreichen kann.

Unter der Annahme, daß eine ausreichende Population des niedrigsten Triplett-Zustandes T_1 des Butadiens erfolgen kann, wäre auch grundsätzlich die Möglichkeit einer "Triplett-Reaktion" gegeben. Der Ablauf der Butadien - Cyclobuten - Isomerisierung über den T_1 -Zustand ist jedoch, wie die folgende Überlegung zeigt, wenig wahrscheinlich. Während sich im Diagramm die T_1 - und die S_0 -Energiefläche nur sehr nahe kommen, ist es in Wirklichkeit nicht ausgeschlossen, daß sich beide überschneiden. In den beiden auf diese Weise erzeugten Kreuzungen könnte ein Übergang zur S_0 -Energiefläche erfolgen (intersystem crossing). Berücksichtigt man allerdings die Energie, die das System ausgehend vom Butadien benötigt, um an diese Kreuzungen auf der

T_1 -Energiefläche zu gelangen, so ist nur die auf der Seite des Butadiens (9 kcal/mol) nicht aber die auf der Seite des Cyclobutens (35 kcal/mol) erreichbar. So könnte das System zwar wieder in den Grundzustand des Butadiens übergehen, nicht aber in den des Cyclobutens. Obwohl diese Folgerungen hinsichtlich der Triplett-Reaktivität streng genommen nur für das unsubstituierte Butadien bzw. Cyclobuten gelten, steht damit in Übereinstimmung die von Srinivasan ¹¹¹⁾ beobachtete Wirkungslosigkeit von Triplett-Quenchern bei der Photoreaktion von 2.3-Dimethyl-1.3-butadien.

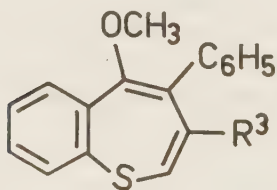
Bei der analogen lichtinduzierten Valenzisomerisierung von 1-Äthoxycarbonyl-1H-azepin ¹⁰⁶⁾ hatten Quencher ebenfalls keinen Einfluß auf die Quantenausbeute der Reaktion. Der Versuch, die Valenzisomerisierung mittels Triplett-Sensibilisatoren ($E_T = 53-73$ kcal/mol) zu bewirken, hatte fast keine Umsetzung zur Folge, obwohl der T_1 -Zustand des Eduktes erreichbar ist.

Die Frage nach einer Möglichkeit zur Sensibilisierung der Photoreaktion substituierter 4-Phenyl-1-benzothiepine ergab sich vor allem aus präparativen Gesichtspunkten im Verlauf dieser Arbeit ebenfalls, da die Reaktion wesentlich langsamer verläuft als die gleichartig substituierter 1-Benzoxepine. Über die in Bezug auf dieses Problem gemachten Erfahrungen wird im Verlauf der Beschreibung der Bestrahlungsversuche näher eingegangen.

2. Direkte und sensibilisierte Bestrahlung von substituierten 4-Phenyl-1-benzothiepinen

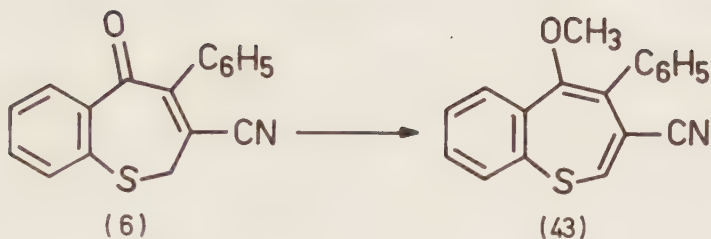
Bereits frühere Untersuchungen der Photoreaktivität von substituierten 4-Phenyl-1-benzothiepinen ⁵⁴⁾ hatten Hinweise auf einen Substituenteneinfluß auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion gegeben. Ein Effekt dieser Art war bei der Photoisomerisierung von 4-Phenyl-1-benzoxepinen in 2a.7b-Dihydro-cyclobuta[b]-1-benzofurane ebenfalls aufgetreten und ausführlich untersucht worden, wobei nachgewiesen wurde, daß bei Acceptorsubstitution die Reaktionsgeschwindigkeit zu- und bei Donorsubstitution abnimmt. Eine im Einklang mit dieser experimentellen Aussage stehende PMO-Rechnung ließ für 1-Benzothiepine qualitativ den gleichen Substituenteneinfluß erwarten ⁴⁵⁾.

Für die photochemischen Versuche wurde eine Reihe von 5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepinen (8), (34), (30) und (43) ausgewählt, die am C-3 jeweils einen Substituenten R³ mit verschiedenem Donor- bzw. Acceptorverhalten tragen.



	R ³
(8)	OCH ₃
(34)	OAc
(30)	H
(43)	CN

Die Verbindung (43) wurde zu diesem Zweck erstmals dargestellt und zwar auf dem Wege der Deprotonierung von (6) ²³⁾ mittels Kalium-tert-butylat und anschließender Methylierung mit Fluorsulfonsäure-methylester.

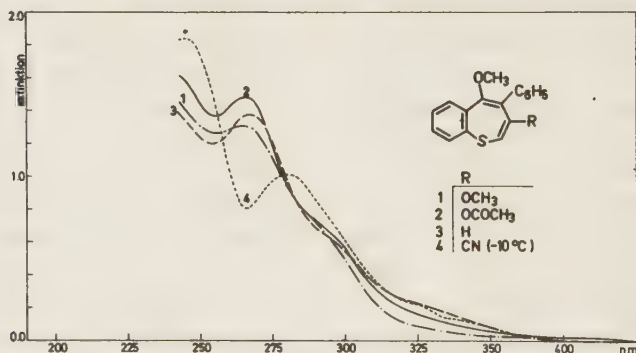


(43) ist jedoch erwartungsgemäß sehr thermolabil (vgl. II.2.), die Halbwertszeit des Zerfalls in 4-Methoxy-3-phenyl-2-naphthonitril (44) beträgt bei 31°C in CHCl_3 -Lösung 35 min⁹⁴⁾. Eine erfolgreiche Photoumlagerung von (43) setzte daher die Unterdrückung des thermischen Zerfalls voraus. Dies sollte durch eine wirksame Thermostatisierung der Reaktionslösung bei tiefer Temperatur erreicht werden.

In diesem Zusammenhang geeignet erschien ein Falling-Film - Photoreaktor für tiefe Temperaturen mit Flüssigkeitszwangsumwälzung¹¹²⁾. Um eine näherungsweise quantitative Auswertung der Bestrahlungsversuche zu ermöglichen, wurde die Umlaufpumpe durch einen Elektromotor mit konstanter, elektronisch regulierbarer Drehzahl angetrieben. Eine zwangsläufig nacheinander erfolgende Bestrahlung verschiedener Ansätze unter vollkommen gleichen Bedingungen war dadurch zwar nicht gegeben, da sich auch die Strahlungsintensität eines Quecksilber-Hochdruckbrenners mit der Zeit ändern kann. Weil aber die Bestrahlungszeiten verglichen mit der mittleren Lebensdauer der Strahlungsquelle relativ klein waren, konnte man von angenähert gleichen Bedingungen ausgehen. Damit sollte zumindest eine qualitative Reihung der betreffenden 1-Benzothiepine in Bezug auf ihre Photoreaktivität möglich sein, insbesondere bei größeren Unterschieden in ihren Reaktionsgeschwindigkeiten. Dies konnte erwartet werden, da die Bestrahlung von (8), die zu Beginn und

nach der Durchführung der Versuchsserie zu Kontrollzwecken vorgenommen und kinetisch ausgewertet wurde, relativ gut übereinstimmende Ergebnisse lieferte.

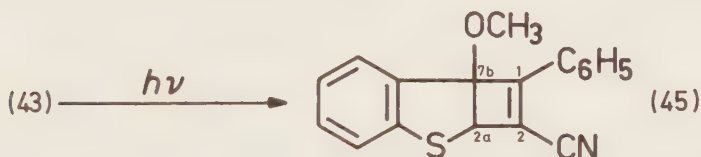
Die Wahl der Strahlungsquelle, des Filters und der Lösungsmittel wurde unter Berücksichtigung der Tatsache getroffen, daß sich die Lichtabsorption der betreffenden 1-Benzothiepine oberhalb von 300 nm mit nahezu gleicher, strukturlos abnehmender Extinktion bis ca. 450 nm erstreckt, wie aus der folgenden Abbildung der UV-Spektren (10^{-4} m Lösungen in n-Heptan) ersichtlich ist.



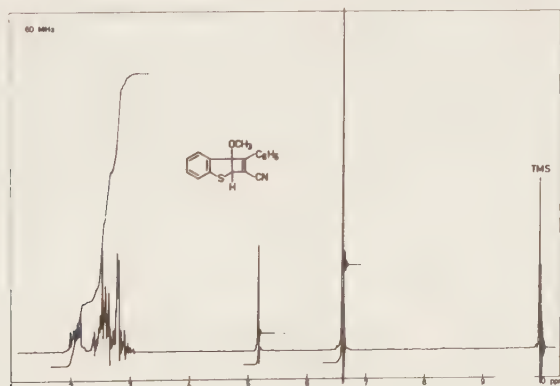
Da angenommen werden mußte, daß die Photoprodukte im Vergleich dazu aufgrund ihrer Chromophore deutlich bei kürzeren Wellenlängen absorbieren, wäre eine selektive Anregung der Edukte durch Bestrahlung oberhalb von 300 nm möglich. Daher wurden die kurzwelligeren Strahlungsanteile der verwendeten Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 718 ¹¹³⁾ durch Solidex-Glas ausgefiltert. Als Lösungsmittel dienten besonders gereinigtes Tetrahydrofuran bzw. Acetonitril, die beide unter den gegebenen Bedingungen optisch transparent sind.

2.1. Die nichtsensibilisierten Photoumlagerungen

0.04 m Lösungen von (43) in Tetrahydrofuran oder Acetonitril waren nach einer Bestrahlungsdauer von 0.75 h bei -20°C vollständig umgelagert. Da ^1H -NMR-spektroskopisch keine Zwischenprodukte beobachtet werden konnten, mußte es sich bei dem in 77%iger Ausbeute isolierten Photoprodukt mit hoher Wahrscheinlichkeit um das zu (43) valenzisomere 7b-Methoxy-1-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[bl]-1-benzothiophen-2-carbonitril (45) handeln.

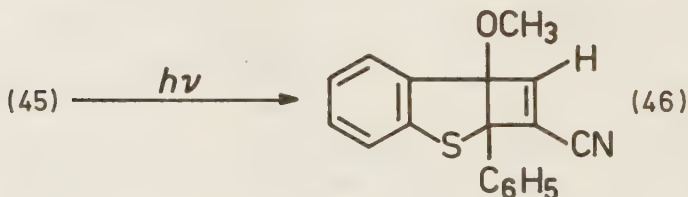


Dafür sprechen auch die analytischen und spektroskopischen Daten dieser Verbindung. Das ^1H -NMR-Spektrum sei an dieser Stelle wiedergegeben (Lösung in CDCl_3):



$\tau = 6.67$	s	Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 5.21$	s	tertiäres H-Atom am C-2a, (1H)
$\tau = 2.0 - 3.1$	m	aromatische Protonen, (9H), die o-Protonen der 1-Phenyl-Gruppe sind durch die Cyan-Gruppe tieffeldverschoben.

Verlängerte man die Bestrahlungsdauer bei der Reaktion (43) $\longrightarrow$ (45), so begann die Konzentration von (45) im Zuge einer Folge-reaktion wieder abzunehmen, bis zuletzt ^1H -NMR-spektroskopisch ein einziges, neues Produkt vorlag, dem aufgrund der Analyse und der Spektren die Struktur (46) zugeschrieben wurde.



Charakteristisch für die Verbindung (46), die über den auf S. 68 angeführten Mechanismus aus (45) entstehen könnte, ist in ihrem auf S. 79 abgebildeten ^1H -NMR-Spektrum die durch die Cyan-Gruppe bei relativ tiefem Feld erscheinende Resonanzfrequenz des 1-H und die gegenüber (45) erfolgte Hochfeldverschiebung der Protonen der Methoxy-Gruppe durch den diamagnetischen Abschirmungskegel der zu jener in cis-Position befindlichen 2a-Phenyl-Gruppe.

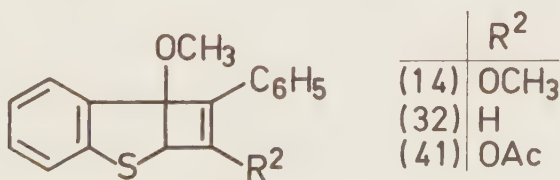
^1H -NMR-Spektrum von (46):

$\tau = 7.25$	s	Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 3.28$	s	H-Atom am C-1, (1H)
$\tau = 2.3 - 2.9$	m	aromatische Protonen, (9H).

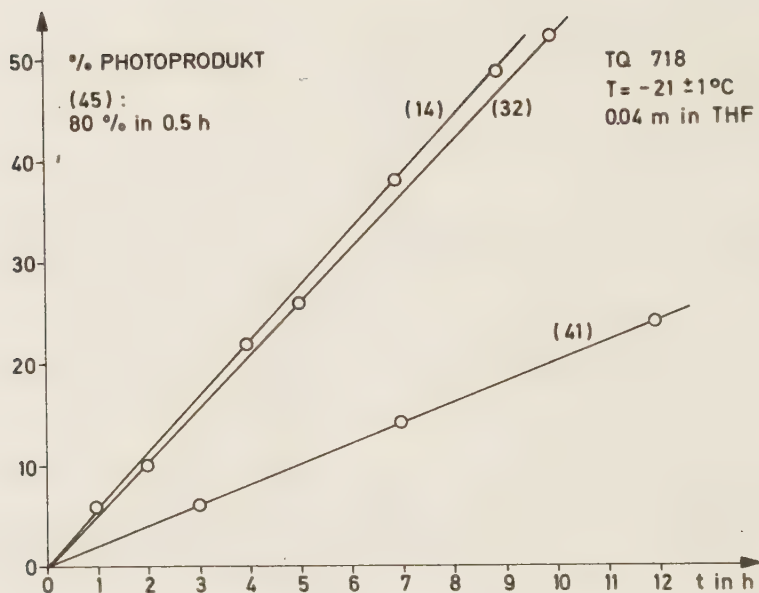
(Lösung in CDCl_3)



Der im Fall der Verbindung (43) exemplarisch behandelte Bestrahlungsvorgang wurde auch mit gleichkonzentrierten 0.04 m Lösungen der 1-Benzothiepine (8), (30) und (34) in Tetrahydrofuran unter angenähert gleichen Bedingungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß letztere die Primärreaktion wesentlich langsamer einziehen und schon nach einem Umsatz der 1-Benzothiepine von ca. 50% im ^1H -NMR-Spektrum dem Bestrahlungsgut entnommener Proben Signale der jeweiligen Folgeprodukte der primären Photoprodukte sichtbar wurden. Daher wurde die Bestrahlung zu diesem Zeitpunkt abgebrochen und die primären Photoprodukte (14), (32) und (41) durch Säulenchromatographie von der jeweils dazugehörigen Ausgangssubstanz abgetrennt.



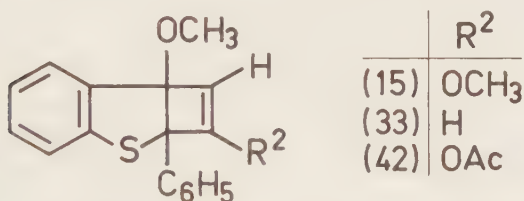
Ihre Strukturen gehen eindeutig aus Analyse, ^1H -NMR-Spektrum,



IR-, Massen- und UV-Spektrum hervor (s. VI.2.).

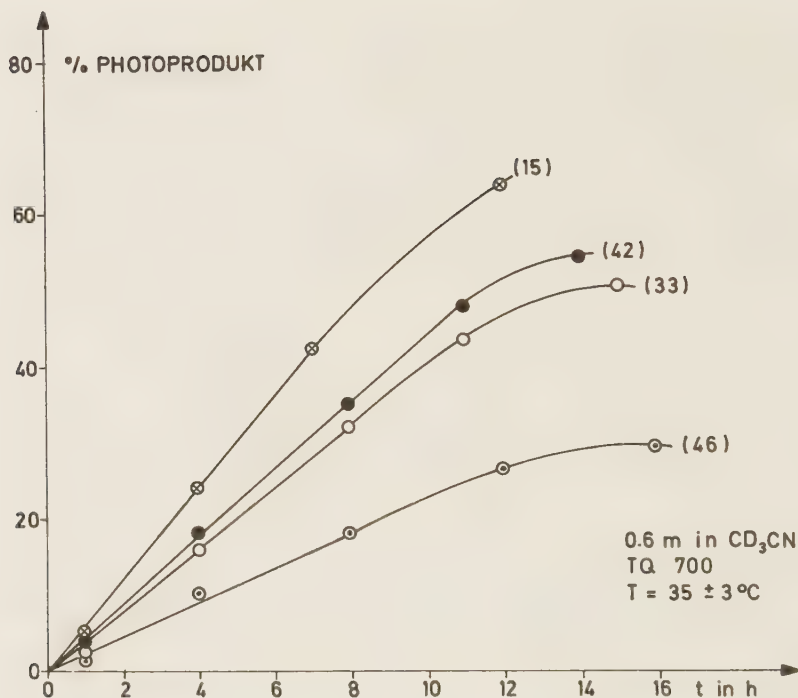
Die graphische Auswertung der in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelten Konzentrationen der primären Photoprodukte (s. oben) ergab bis zu einem Umsatz von ca. 50% eine Reaktion 0. Ordnung, wie sie bei Totalabsorption der eingestrahlten Energie zu erwarten ist. Die deutlichen Geschwindigkeitsunterschiede müssen damit die Folge einer unterschiedlichen Tendenz zur photochemischen Valenzisomerisierung der am C-3 verschieden substituierten 1-Benzothiepine (8), (30), (34) und (43) sein. Daraus ergibt sich in Übereinstimmung mit dem analogen Fall der 1-Benzoxepine, daß Donorsubstituenten am C-3 die photochemische Reaktivität von 1-Benzothiepinen verringern, Acceptorsubstituenten am C-3 diese dagegen erhöhen sollten.

Bricht man die Bestrahlung im Gegensatz zu dem vorhergehenden Fällen nach 50%igem Umsatz nicht ab, so kommt es in zunehmendem Maße zur Bildung von jeweils einem einzigen sekundären Photoprodukt, das schließlich als alleiniges Endprodukt vorliegt und auch bei weiterer Belichtung nicht mehr reagiert. Durch anschließende Säulenfiltration ließen sich in hohen Ausbeuten (ca. 70-80%) die 2a.7b-Dihydro-cyclobuta[bl]-1-benzothiophene (15), (33) und (42) analysenrein gewinnen.



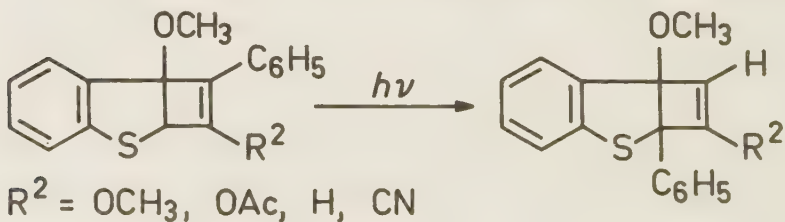
Diese zuletzt genannten Verbindungen sind bereits beschrieben worden, jedoch mit der nichtzutreffenden Konstitution der entsprechenden primären Photoprodukte ^{41,54}).

Um den eindeutigen Nachweis der Abstammung der sekundären Photoprodukte (15), (33), (42) und (46) zu führen, wurden die reinen primären Photoprodukte (14), (32), (41) und (45) für sich unter annähernd gleichen Bedingungen belichtet. Dazu wurden 0.6 m Lösungen dieser vier Substanzen in Acetonitril-d₃ in Kernresonanzröhrchen unter Luftausschluß mittels einer Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 700 ¹¹³) bestrahlt. Die für Strahlungsanteile oberhalb von 300 nm durchlässigen Kernresonanzröhrchen waren in gleicher Entfernung von der Strahlungsquelle angeordnet und wurden um Strahlungsinhomogenitäten auszugleichen im Abstand von je einer Stunde untereinander ausgetauscht. Brenner und Proben tauchten während des Bestrahlungsvorganges in ein auf 35 ± 3°C thermostatisiertes Kühlbad ein.



Die ^1H -NMR-spektroskopische Versuchsauswertung in Abhängigkeit von der Zeit (s. oben) ergab folgendes Bild:

a) Aus den primären entstehen ausschließlich die sekundären Photoprodukte.



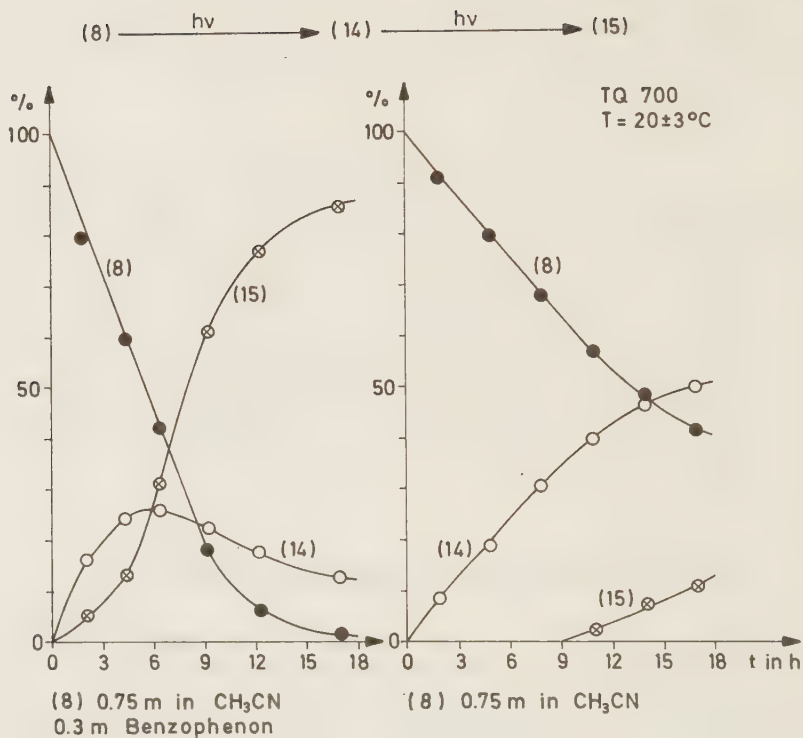
Eine Rückreaktion des primären Photoproduktes zum 1-Benzothiepin findet nicht statt, so daß auch ein diesbezügliches Photogleichgewicht ausgeschlossen ist. Dies gilt auch für eine Sensibilisierung der Reaktion (s. 2.2.).

b) Die Geschwindigkeiten der Photoreaktionen unterscheiden sich wesentlich. Dies kann man für den linearen Bereich der Kurven, die einer Reaktion 0. Ordnung entsprechen (Totalabsorption), wieder auf den elektronischen Einfluß der Substituenten am C-2 (R^2) zurückführen. So wird die Reaktion mit zunehmendem Donorverhalten von R^2 beschleunigt, während ein Acceptorsubstituent am C-2 diese relativ dazu verlangsamt. Dieser gegenüber der primären Photoreaktion grundsätzlich umgekehrte Substituenteneinfluß ist die Ursache für die beobachtete alleinige Entstehung von (45) aus (43) bis zu einem 100%igen Umsatz.

2.2. Die sensibilisierten Photoumlagerungen

Die zum großen Teil sehr langen Bestrahlungszeiten bei der Photoumlagerung der 4-Phenyl-1-benzothiepine ließen es wünschenswert erscheinen, die Möglichkeit eines Einsatzes von Sensibilisatoren besonders aus präparativen Gründen zu untersuchen.

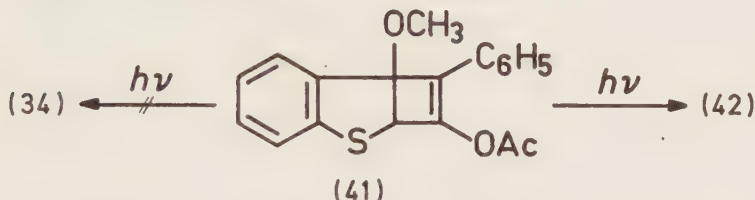
Zu diesem Zweck wurden zwei Proben einer 0.75 m Lösung von 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (8) in Acetonitril, eine davon war 0.3 m an Benzophenon, in Kernresonanzröhrchen gleichzeitig unter angenähert gleichen Bedingungen, wie sie im letzten Versuch bereits beschrieben wurden, belichtet. Die folgende graphische Darstellung (S. 84) zeigt die in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelten Konzentrationen des Eduktes (8) und der Photoprodukte (14) und (15). Es ist eindeutig ersichtlich, daß



sowohl die Reaktion $(8) \longrightarrow (14)$ als auch $(14) \longrightarrow (15)$ durch Benzophenon ($E_T = 69 \text{ kcal/mol}^{115}$) beschleunigt wird. Dieses Ergebnis gilt qualitativ für alle im Rahmen dieser Arbeit photochemisch untersuchten 1-Benzothiepine und wurde präparativ bei der Darstellung der sekundären Photoprodukte photochemisch langsam reagierender 4-Phenyl-1-benzothiepin - Derivate verwendet.

Auch bei der sensibilisierten Belichtung kommt es zu keiner Rückreaktion des primären Photoproduktes zum entsprechenden

1-Benzothiepin, wie exemplarisch bei der Bestrahlung von (41) (0.6 m in Acetonitril, 0.3 m an Benzophenon, TQ 700, $40 \pm 3^\circ\text{C}$) gezeigt werden konnte.



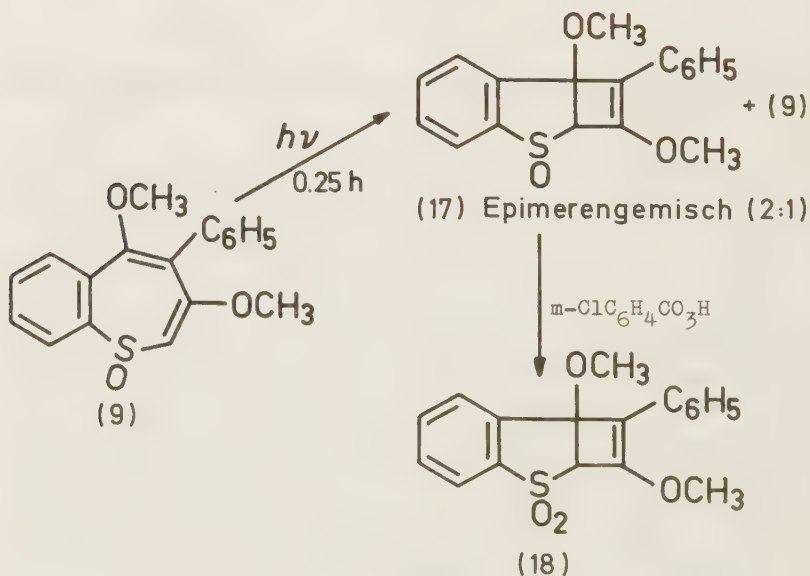
Die Photoumlagerung (41) $\rightarrow$ (42) war nach 3 h quantitativ abgelaufen. Im Vergleich dazu waren bei einem Parallelansatz unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne Sensibilisator erst 13% (42) in dieser Zeit entstanden.

3. Die photochemische Umlagerung von 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (9)

Da das 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (9) in seinem UV-Spektrum (s. VI.1.2.) einen dem der 1-Benzothiepine ähnlichen langwelligen Ausläufer oberhalb von 300 nm besitzt, wurde der Versuch, erstmals ein 1-Benzothiepin-1-oxid photochemisch umzulagern, unter den gleichen Bedingungen wie bei der Bestrahlung der 1-Benzothiepine durchgeführt (Zwangsumlaufapparatur, TQ 718).

Bei der Belichtung einer ca. 0.03 m Lösung von (9) in Acetonitril bei $-21 \pm 1^\circ\text{C}$ konnte man durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung einer nach 15 min Bestrahlungsdauer entnommenen Probe einen ca. 35%igen Umsatz des Ausgangsmaterials (9) nachweisen. Anzahl, chemische Verschiebung und Intensität der neu hinzugekommenen ^1H -NMR-Signale machte die Entstehung von zwei

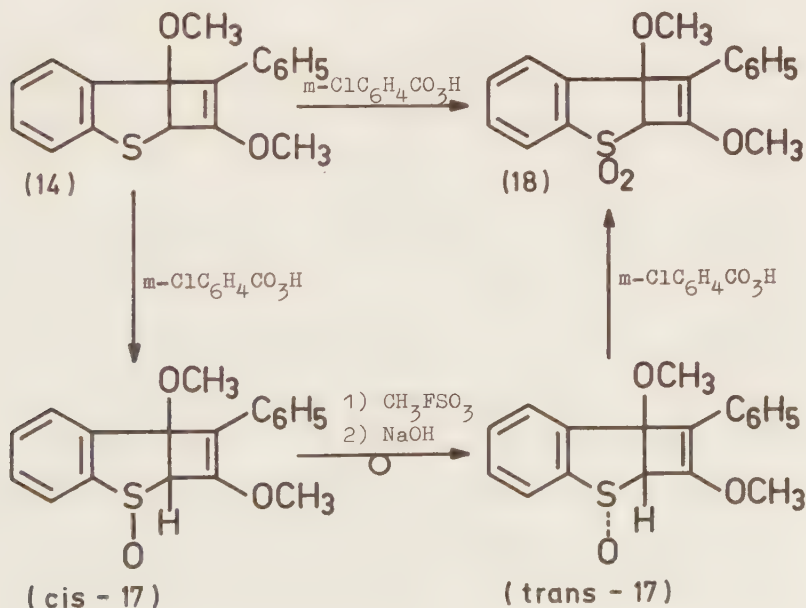
Photoprodukten im Mengenverhältnis 2 : 1 wahrscheinlich. Da die Konzentration dieser Primärprodukte bei der Fortsetzung der Bestrahlung wieder abnahm, und im Zuge von Folgereaktionen im wesentlichen zwei weitere ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbare Produkte auftraten, wurde die Belichtung zunächst abgebrochen und der Ansatz aufgearbeitet. Die Abtrennung der Hauptmenge des Ausgangsmaterials (9) erfolgte auf dem Wege der Kristallisation. Danach wurde der Rückstand im Anschluß an die vorherige thermische Zersetzung von restlichem (9) durch Erhitzen in Tetrachlorkohlenstoff an Kieselgel chromatographiert. Die auf diese Weise nicht trennbaren Photoprodukte wurden als öliges Gemisch isoliert und sofort mit 1 Äquivalent m-Chlorperbenzoesäure umgesetzt, wobei ausschließlich 2.7b-Dimethoxy-1-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-3.3-dioxid (18) entstand.



Letzteres ging auch aus der Oxidation von 2.7b-Dimethoxy-1-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen (14) mit 2 Äquivalenten m-Chlorperbenzoesäure hervor. Die Identität beider auf verschiedenen Wegen hergestellter Verbindungen ergab sich aus der Übereinstimmung der Analysenwerte und aller spektralen Daten sowie aus dem unveränderten Mischschmelzpunkt.

Damit war bewiesen, daß es wie bei den 1-Benzothiepinen bei der Bestrahlung der 1-Benzothiepin-1-oxide unter den geschilderten Bedingungen zu einer photochemischen Valenzisomerisierung vom Butadien - Cyclobuten - Typ kommen kann.

Die Stereochemie des Epimerengemisches (17) wurde folgendermaßen aufgeklärt. Da seine vollständige chromatographische



Trennung aufgrund der sehr ähnlichen R_f -Werte nicht gelang, wurde versucht, durch stereoselektive Oxidation von (14) zu einem der epimeren Sulfoxide (17) zu gelangen. So erhielt man aus (14) mit 1 Äquivalent m-Chlorperbenzoesäure nahezu stereospezifisch eines der möglichen Diastereomere von (17). Methylierte man diese Verbindung mit Fluorsulfonsäure-methylester und behandelte die nicht isolierte Sulfoxoniumverbindung mit Natronlauge, ein Verfahren, das bekanntlich eine Inversion der SO-Gruppe bewirkt ¹¹⁵⁾, so wurde auch das andere Diastereomere von (17) zugänglich.

^1H -NMR-Spektrum von (cis-17):

(Lösung in CDCl_3)

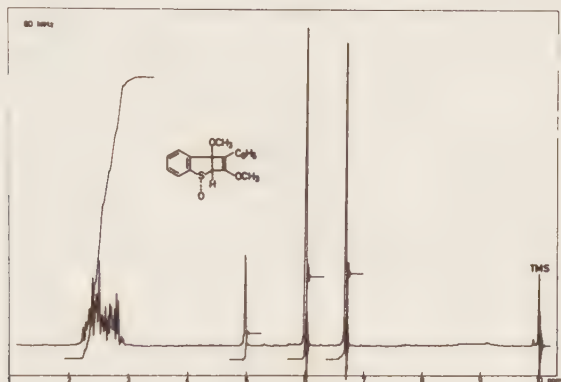


$\tau = 6.60$	s	Methoxy-Gruppe am C-7b, (3H)
$\tau = 6.02$	s	Methoxy-Gruppe am C-2, (3H)
$\tau = 5.31$	s	H-Atom am C-2a, (1H)
$\tau = 2.1 - 2.9$	m	aromatische Protonen, (9H).

Die ^1H -NMR-Spektren beider Verbindungen unterscheiden sich auf charakteristische Weise in der chemischen Verschiebung des zur SO-Gruppe in α -Position befindlichen H-Atoms am C-2a. Dieser Unterschied kann für eine Konfigurationszuordnung am S-Atom

genutzt werden; denn wie bei anderen in ihrer konformativen

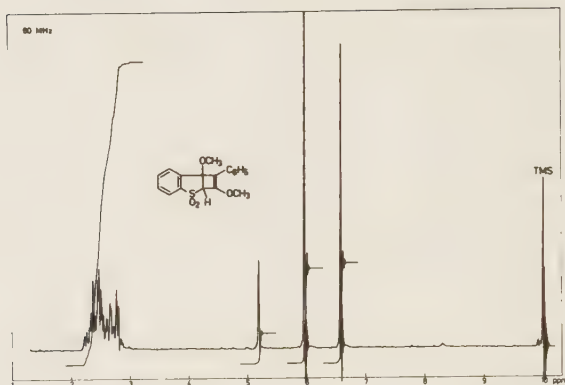
^1H -NMR-Spektrum von (trans-17): (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 6.72$	s	Methoxy-Gruppe am C-7b, (3H)
$\tau = 6.03$	s	Methoxy-Gruppe am C-2, (3H)
$\tau = 4.99$	s	H-Atom am C-2a, (1H)
$\tau = 2.2 - 3.0$	m	aromatische Protonen, (9H).

Beweglichkeit eingeschränkten cyclischen ¹¹⁶⁾ und bicyclischen Sulfoxiden ¹¹⁷⁾ nachgewiesen werden konnte, erscheint im ^1H -NMR-Spektrum ein zur SO-Gruppe in cis-Position befindliches α -H-Atom bei wesentlich höherem Feld als ein α -H-Atom in trans-Position. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich daher bei dem Stereoisomeren mit dem α -H-Atom bei $\tau = 5.31$ um (cis-17). Dafür spricht auch, daß beim Sulfon (18) das α -H-Atom bei $\tau = 5.19$ auftritt, wie aus dem an dieser Stelle aufgeführten ^1H -NMR-Spektrum hervorgeht (Lösung in CDCl_3):

$\tau = 6.61$	s	Methoxy-Gruppe am C-7b, (3H)
$\tau = 5.99$	s	Methoxy-Gruppe am C-2, (3H)

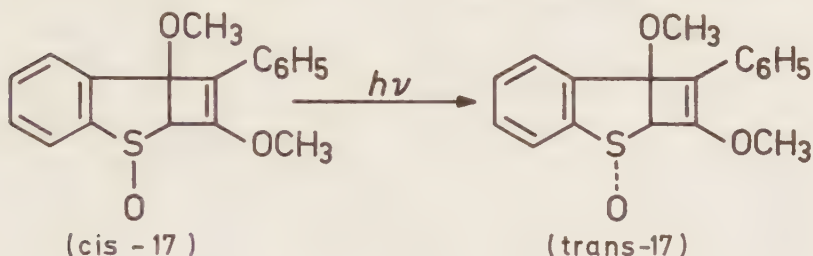


$\tau = 5.19$	s	H-Atom am C-2a, (1H)
$\tau = 2.2 - 2.9$	m	aromatische Protonen, (9H).

(trans-17) wurde mit 1 Äquivalent m-Chlorperbenzoesäure in das Sulfon (18) überführt, womit indirekt auch die Struktur von (cis-17) auf chemischem Wege bewiesen wurde.

Ein genauer Vergleich der ^1H -NMR-Signale der aus (14) durch Oxidation dargestellten Sulfoxide (cis-17) und (trans-17) mit den Signallagen des Gemisches der primären Photoprodukte von (9) zeigte, daß es sich bei dem in der Photoreaktion im Überschuß entstandenen Produkt um (cis-17), bei dem anderen um (trans-17) handelt. (trans-17) muß dabei nicht unbedingt aus (9) entstanden sein, wie sich bei der Belichtung (TQ 700) einer 0.6 m NMR-Probe von reinem (cis-17) zeigte, die aus Gründen der Löslichkeit in CDCl_3 erfolgen mußte. Nach 1.5 h hatten sich neben ca. 16% sonstigen Produkten ca. 26% (trans-17) gebildet. Diese lichtinduzierte Stereomutation eines chiralen

Sulfoxides, kann sowohl über eine einfache Inversion der SO-

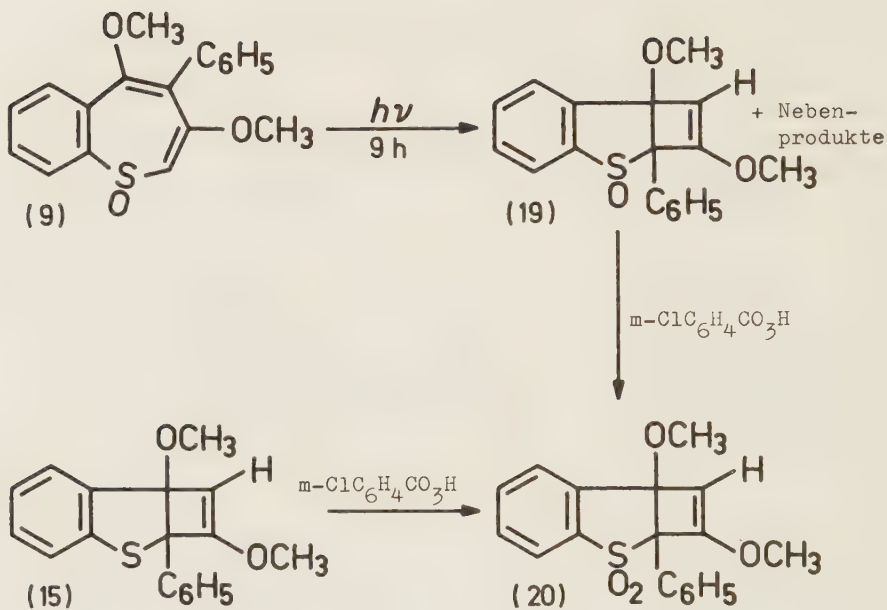


Gruppe als auch bei C-S - Spaltung über die reversible Bildung eines Sulfensäureesters ablaufen ¹¹⁹⁾. Da sie auch sensibilisierbar ist ¹⁰¹⁾, läßt sich aufgrund des verwendeten Lösungsmittels ein Schweratomeffekt ¹²⁰⁾ nicht ausschließen.

Die bei einer Bestrahlungsdauer von über 15 min aus (cis/trans-17) entstehenden Folgeprodukte lagen nach einer Gesamtbelichtungsdauer von 9 h dem ¹H-NMR-Spektrum zufolge als Gemisch zweier Stereoisomere von (19) (1 : 3) zu insgesamt mindestens 60% neben mehreren nichtidentifizierten Nebenprodukten von geringer Konzentration vor.

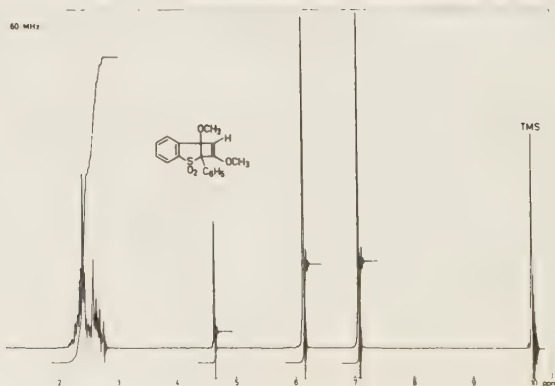
Das Rohgemisch (19) wurde mit 1 Äquivalent m-Chlorperbenzoesäure zum Sulfon (20) oxidiert. Charakteristisch für letzteres ist die im Vergleich zum dazu isomeren (18) durch den diamagnetischen Anisotropiebereich der 2a-Phenyl-Gruppe hochfeldverschobene 7b-Methoxy-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum (S. 92).

Der Strukturbeweis für (20) wurde auch auf chemischem Wege durch Oxidation von (15) mit 2 Äquivalenten m-Chlorperbenzoesäure erbracht. Das so dargestellte Sulfon erwies sich mit dem aus (9) dargestellten (20) in allen analytischen und spektralen Daten als identisch.



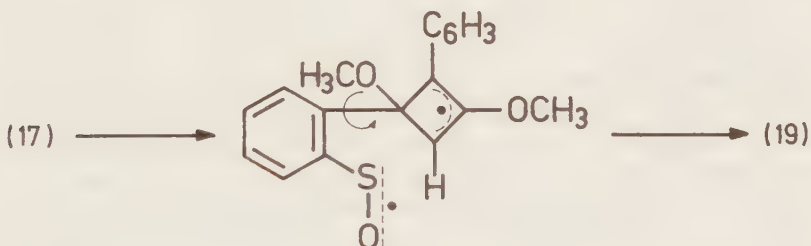
$^1\text{H-NMR-Spektrum von (20):$

(Lösung in CDCl_3)



$\tau = 7.07$	s	7b-Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 6.13$	s	2-Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 4.64$	s	H-Atom am C-1, (1H)
$\tau = 2.2 - 2.8$	m	aromatische Protonen, (9H).

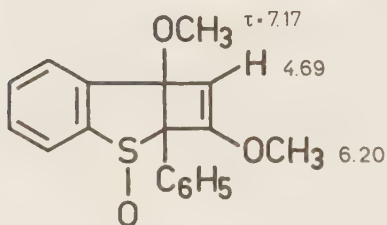
damit war gezeigt worden, daß die Photoreaktion der 1-Benzothiepin-1-oxide im wesentlichen so verlaufen kann, wie die analoge Reaktion der 1-Benzothiepine. Aus den photochemischen Primärprodukten (cis-17)/(trans-17) entstehen dabei etwa über ein Sulfinyl-Allyl-Diradikal zwei stereochemisch sich hinsicht-



lich der Konfiguration der SO-Gruppe unterscheidende Produkte (19). Das Auftreten ebenfalls möglicher Sulfensäureester ¹¹⁸⁾ wurde bei der Photoreaktion nicht beobachtet. Die Zuordnung der jeweils zutreffenden Konfiguration der beiden epimeren Sulfoxide (cis-19)/(trans-19) wird durch das Fehlen eines α -H-Atoms erschwert. Man kann jedoch aufgrund der großen Unterschiede in ihren R_f -Werten (CH_2Cl_2 ; SiO_2) die folgende Zuordnung treffen, die im wesentlichen auf der angenommenen schwachen Wechselwirkung der SO-Gruppe von (cis-19) mit dem Adsorbens infolge der sterischen Abschirmung durch die 2a-Phenyl-Gruppe beruht ¹¹⁵⁾. Dagegen zeigt (trans-19), das bei der Photoreaktion in dreifachem Überschuß im Vergleich zu (cis-19) entsteht, einen R_f -Wert, der ähnlich dem von (cis-17) und (trans-17) ist und der auch im Bereich der R_f -Werte der 1-Benzothiepin-1-oxide liegt.

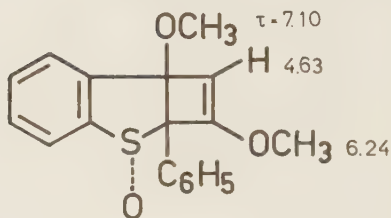
(cis - 19):

$R_f = 0.6$



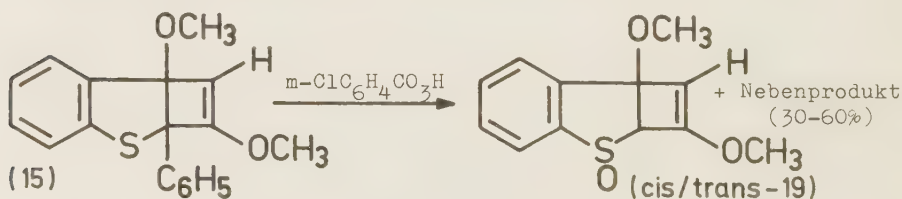
(trans - 19):

$R_f = 0.05$



thiepin-1-oxide liegt.

Trotz der günstigen Voraussetzungen für eine chromatographische Trennung von (cis-19) und (trans-19) blieben entsprechende Versuche erfolglos, da die Verbindungen in adsorbiertem Zustand nicht stabil waren. Diese Instabilität ist insbesondere für (trans-19) höchstwahrscheinlich bereits bei Raumtemperatur in Lösung gegeben. Sowohl beim Aufarbeiten der photochemischen Ansätze als auch bei der Oxidation von (15) mit



1 Äquivalent m-Chorperbenzoesäure trat ein Nebenprodukt auf, dessen Reindarstellung nicht gelang und bei dem es sich aufgrund der ¹H-NMR-Signale ($\tau = 6.63$ (3H), $\tau = 6.12$ (3H), $\tau = 4.6$ (1H)) um eine zu (19) isomere Verbindung handeln muß. Da allgemein bekannt ist, daß Allylsulfoxide zu thermischen Umlagerungen neigen ^{121,122}, wären derartige Isomerisierungen bei (19), etwa in Sulfensäureester, grundsätzlich möglich.

VI. Diskussion der Spektren

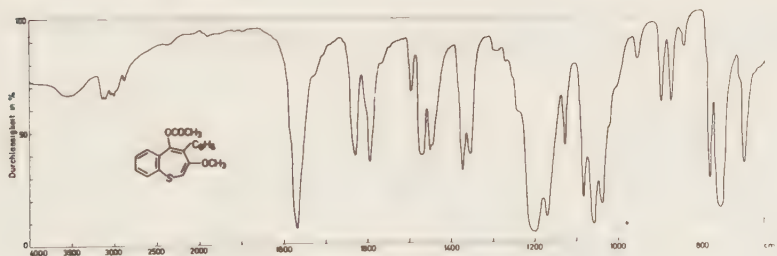
1. Die Spektren der 1-Benzothiepine, 1-Benzothiepin-1-oxide und 1-Benzothiepin-1,1-dioxide

1.1. ^1H -NMR- und IR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren der dargestellten 1-Benzothiepine, -1-oxide und -1,1-dioxide werden aufgrund ihrer Ähnlichkeit gemeinsam besprochen. Für die chemische Verschiebung des ^1H -NMR-Signals des H-Atoms am C-2 von gleichsubstituierten 1-Benzothiepin-1-oxiden und -1,1-dioxiden relativ zum 2-H von 1-Benzothiepinen mit ebenfalls gleichen Substituenten wurde folgende Abhängigkeit gefunden. Die SO-Gruppe bewirkt eine Tieffeldverschiebung um 0.02 - 0.2 ppm und die SO_2 -Gruppe um 0.7 - 0.8 ppm.

5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (24)

IR-Spektrum (KBr)



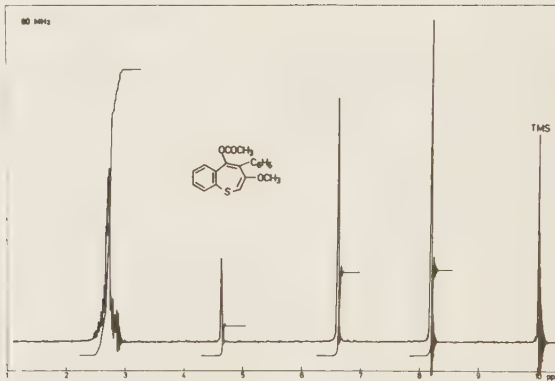
1760 cm^{-1}

C=O - Valenzschwingung

1620 cm^{-1}

intensive C=C - Valenzschwingung

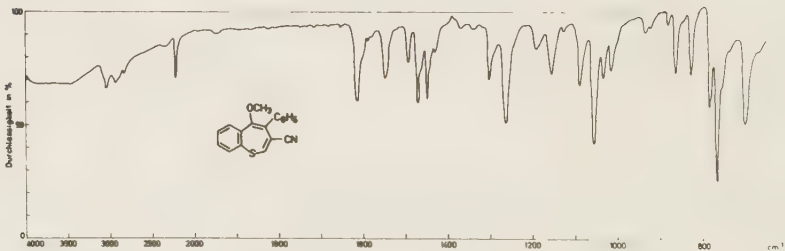
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3)



$\tau = 8.20$	s	Acetoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 6.62$	s	Methoxy-Gruppe, (3H), Fernkopplung mit dem 2-H-Atom oder dynamischer Effekt
$\tau = 4.62$	s	H-Atom am C-2, (1H)
$\tau = 2.4 - 2.95$	m	aromatische H-Atome, (9H).

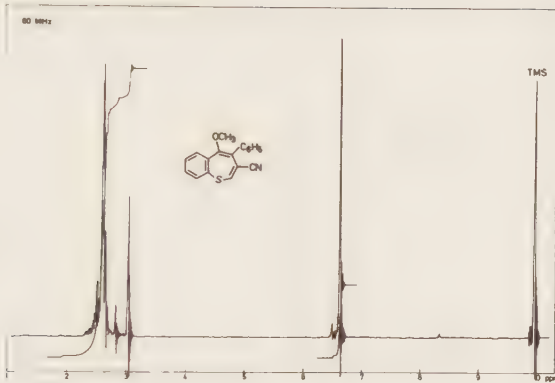
5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiopyran-3-carbonitril (43)

IR-Spektrum (KBr)



2220 cm^{-1}	CN - Valenzschwingung
1613 cm^{-1}	C=C - Valenzschwingung

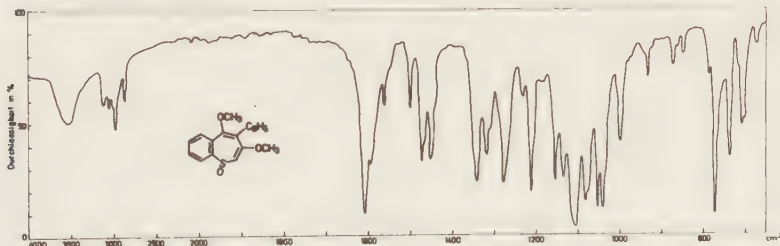
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , -10°C)



- $\tau = 6.68$ s Methoxy-Gruppe, (3H)
- $\tau = 3.07$ s 2-H, durch Cyan-Gruppe tieffeldverschoben, (1H)
- $\tau = 2.3 - 2.8$ m aromatische H-Atome, (9H)
- $\tau = 6.51$, 4-OCH_3 von (44) als Verunreinigung.

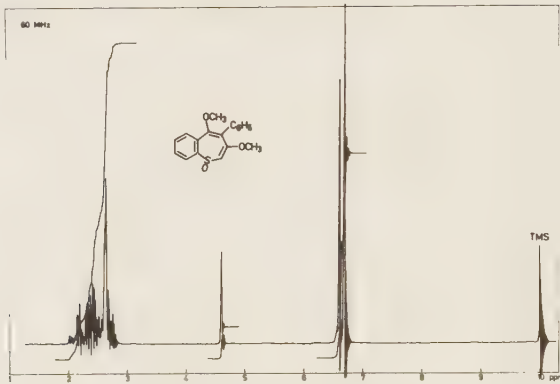
3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (9)

IR-Spektrum (KBr)



- 1600 cm^{-1} intensive C=C - Valenzschwingung
- 1043 cm^{-1} SO - Absorption

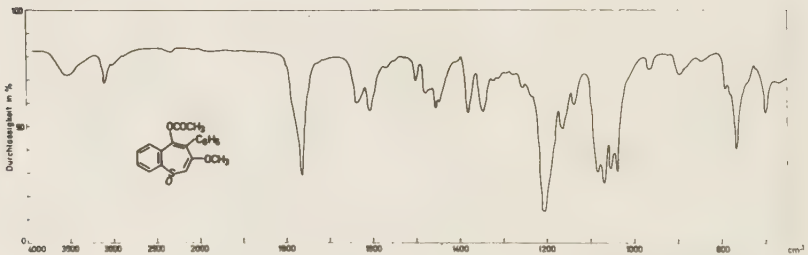
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 30°C)



$\tau = 6.73$	s	Methoxy-Gruppe am C-5, (3H)
$\tau = 6.64$	s	Methoxy-Gruppe am C-3, (3H)
$\tau = 4.62$	s	2-H-Atom, (1H)
$\tau = 2.0 - 2.9$	m	aromatische H-Atome, (9H).

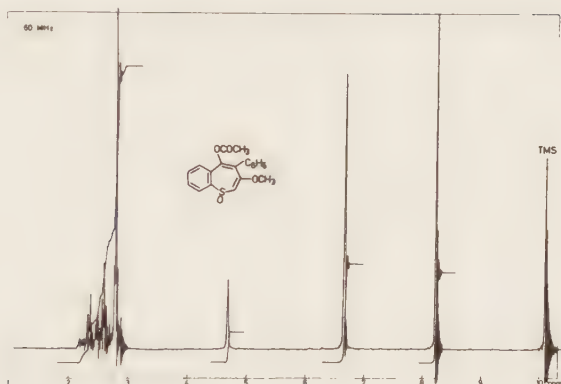
5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (25)

IR-Spektrum (KBr)



1755 cm^{-1}	C=O - Valenzschwingung
1630 cm^{-1}	intensitätsschwache C=C - Valenzschwingung
1043 cm^{-1}	SO - Absorption

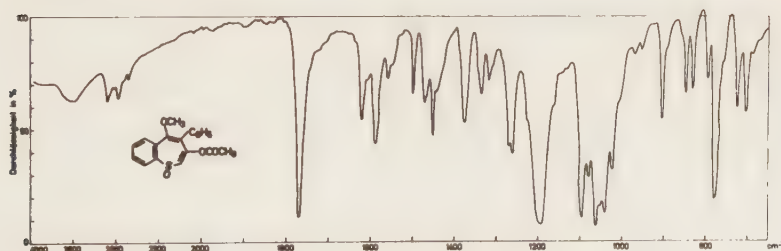
^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 30°C)



$\tau = 8.15$	s	Acetoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 6.59$	s	Methoxy-Gruppe, (3H), Fernkopplung mit dem 2-H-Atom oder dynamischer Effekt
$\tau = 4.57$	s	2-H-Atom, (1H)
$\tau = 2.2 - 2.9$	m	aromatische Protonen, (9H).

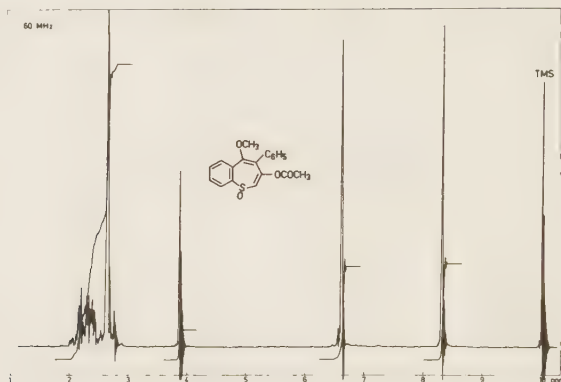
3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (35)

IR-Spektrum (KBr)



1760 cm^{-1}	C=O - Valenzschwingung
1613 cm^{-1}	C=C - Valenzschwingung
1042 cm^{-1}	SO - Absorption

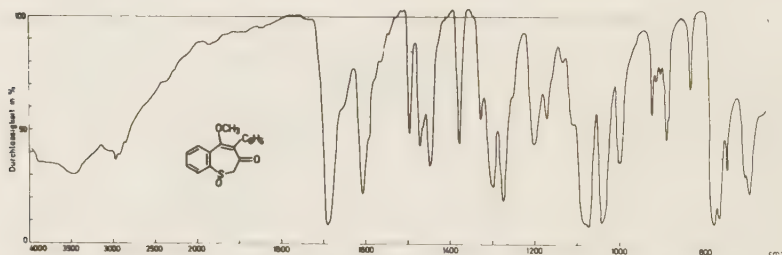
^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , -10°C)



$\tau = 8.32$	s	Acetoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 6.62$	s	Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 3.85$	s	2-H-Atom, (1H)
$\tau = 2.0 - 2.8$	m	aromatische Protonen, (9H).

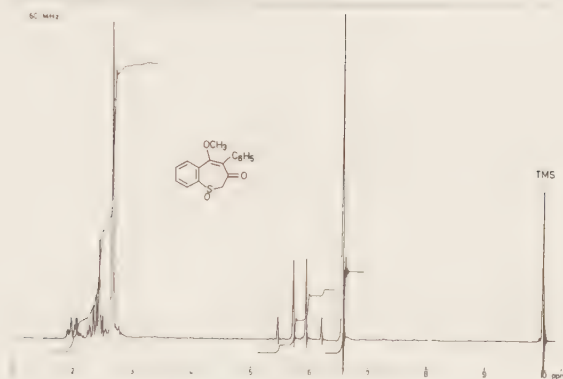
5-Methoxy-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzothiepinon-(3)-1-oxid (7)

IR-Spektrum (KBr)



1685 cm^{-1}	$\text{C}=\text{O}$ - Valenzschwingung
1040 cm^{-1}	SO - Absorption

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3)



$\tau = 6.58$

s

Methoxy-Gruppe, (3H)

$\tau = 5.83$

AB-System der Methylengruppe, (2H),

$J_{AB} = 16 \text{ Hz}$

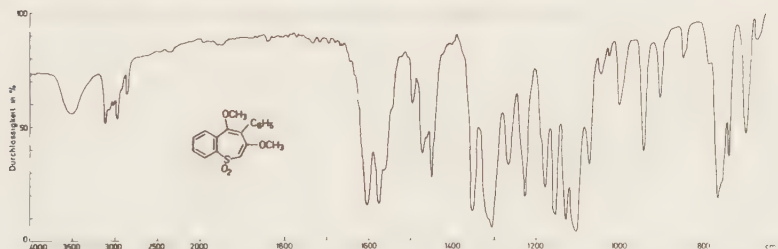
$\tau = 1.9 - 2.8$

m

aromatische Protonen, (9H).

3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1,1-dioxid (10)

IR-Spektrum (KBr)



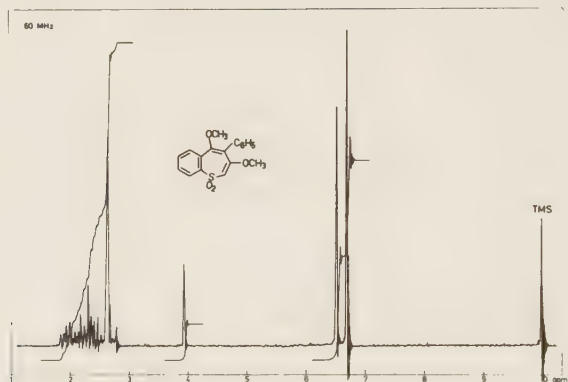
1600 cm^{-1}

intensive C=C - Valenzschwingung

$1310, 1155 \text{ cm}^{-1}$

S=O - Valenzschwingung

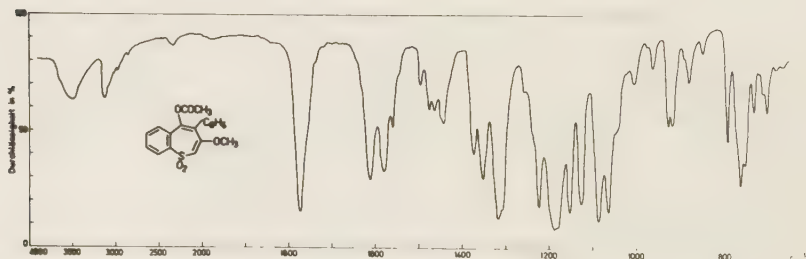
$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{)}$



$\tau = 6.73$	s	Methoxy-Gruppe am C-5, (3H)
$\tau = 6.55$	s	Methoxy-Gruppe am C-3, (3H)
$\tau = 3.97$	s	2-H-Atom, (1H)
$\tau = 1.8 - 2.8$	m	aromatische H-Atome, (9H).

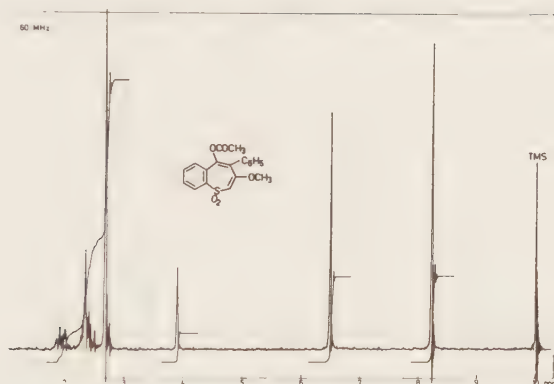
5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1,1-dioxid (26)

IR-Spektrum (KBr)



1770 cm^{-1}	C=O - Valenzschwingung
1605 cm^{-1}	C=C - Valenzschwingung
$1310, 1150\text{ cm}^{-1}$	S=O - Valenzschwingung

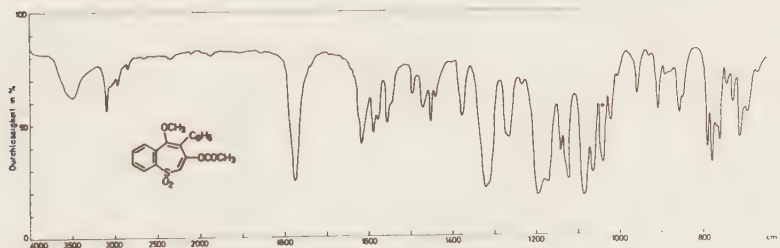
¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃)



$\tau = 8.23$	s	Acetoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 6.50$	s	Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 3.88$	s	2-H-Atom, (1H)
$\tau = 1.83 - 2.1$	m	H-Atom am C-9, tieffeldverschoben durch SO ₂ -Gruppe, (1H)
$\tau = 2.2 - 2.8$	m	aromatische Protonen, (8H).

3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1,1-dioxid (40)

IR-Spektrum (KBr)



1770 cm ⁻¹	C=O - Valenzschwingung
1615 cm ⁻¹	C=C - Valenzschwingung
1315, 1165 cm ⁻¹	S=O - Valenzschwingung

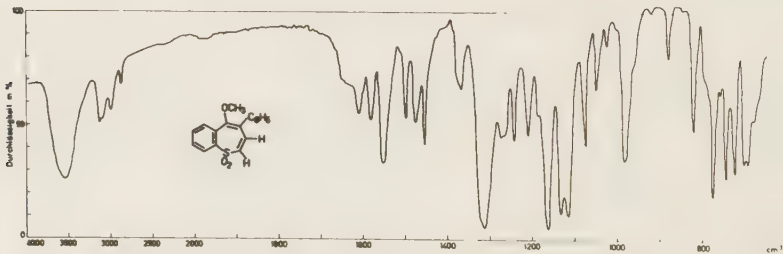
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3)



$\tau = 8.33$	s	Acetoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 6.68$	s	Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 3.37$	s	Proton am C-2, (1H)
$\tau = 1.8 - 2.8$	m	aromatische Protonen, (9H).

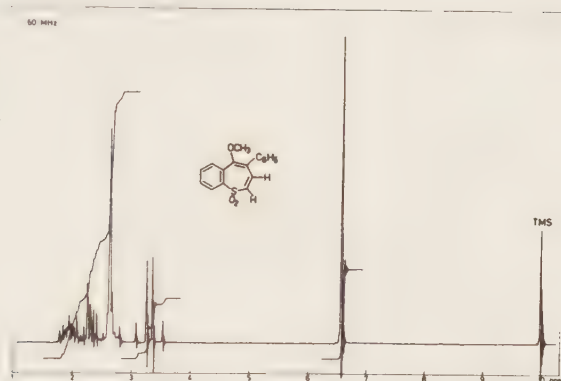
5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1,1-dioxid (31)

IR-Spektrum (KBr)



1640 cm^{-1}	C=C - Valenzschwingung
$1315, 1155 \text{ cm}^{-1}$	S=O - Valenzschwingung

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3)



$\tau = 6.62$	s	Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 3.47, 3.19$		AB-System des 2-H und 3-H, (2H), $J_{AB} = 10 \text{ Hz}$
$\tau = 1.8 - 2.8$	m	aromatische Protonen, (9H).

3,5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1,1-dioxid (22) ²¹⁾

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3)

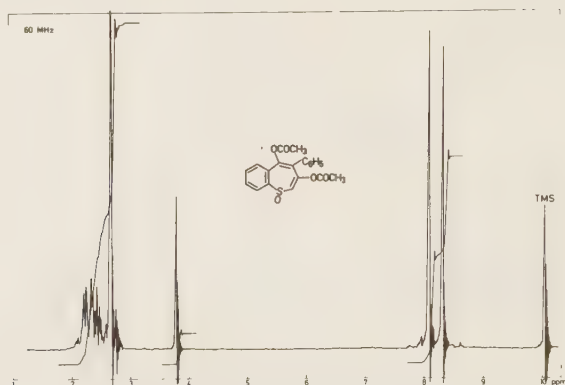
$\tau = 8.27$	s	Acetoxy-Gruppe am C-3, (3H)
$\tau = 8.17$	s	Acetoxy-Gruppe am C-5, (3H)
$\tau = 3.22$	s	2-H-Atom, (1H)
$\tau = 1.7 - 2.7$	m	aromatische H-Atome, (9H).

IR-Spektrum (KBr)

1770 cm^{-1}	C=O - Valenzschwingung
1625 cm^{-1}	C=C - Valenzschwingung
1324 cm^{-1}	S=O - Valenzschwingung

3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (21)

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , -10°C)



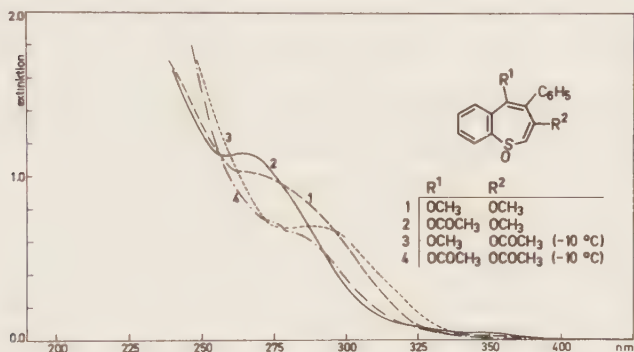
$\tau = 8.32$	s	Acetoxy-Gruppe am C-3, (3H)
$\tau = 8.08$	s	Acetoxy-Gruppe am C-5, (3H)
$\tau = 3.78$	s	2-H-Atom, (1H)
$\tau = 2.0 - 2.8$	m	aromatische H-Atome, (9H).

1.2. UV-Spektren

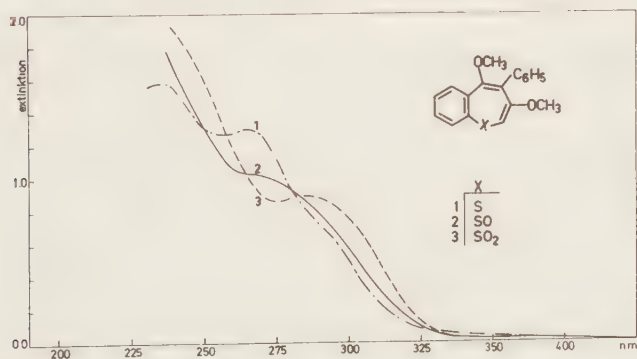
Das Aussehen der Elektronenspektren der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide ist aufgrund des gemeinsamen trans-Stilben-Chromophors im langwelligen Bereich untereinander sehr ähnlich. Wie bei den 1-Benzothiepinen reichen die langwelligen Ausläufer der Absorptionsmaxima bis an den sichtbaren Bereich heran. Dies geht aus der folgenden Abbildung der UV-Spektren aller bislang dargestellten 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide hervor.

UV-Spektren der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide:

(10^{-4} m Lösungen in Methanol)



Beim Übergang von einem 1-Benzothiepin zu einem 1-Benzothiepin-1-oxid und weiter zu einem 1-Benzothiepin-1.1-dioxid, alle mit gleichen Substituenten, ändert sich das UV-Spektrum auf charakteristische Weise, wie die Abbildung des UV-Spektrums (10^{-4} m Lösung in Methanol) des 3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepins (8), die seines -1-oxids (9) und die seines -1.1-dioxids (10) exemplarisch zeigt.



Es ist ersichtlich, daß in der erwähnten Reihenfolge eine bathochrome Verschiebung des langwelligen Maximums erfolgt. Die den UV-Spektren entnommenen Angaben für die langwelligen Maxima sind aus der tabellarischen Zusammenstellung ersichtlich.

UV-Daten der 4-Phenyl-1-benzothiepine, -1-oxide und -1.1-dioxide (10^{-4} m Lösungen in Methanol)

R^3	R^5	Nr.	X=S $\lambda_{\max.}$, nm (log ϵ)	Nr.	X=SO $\lambda_{\max.}$, nm (log ϵ)	Nr.	X=SO ₂ $\lambda_{\max.}$, nm (log ϵ)
OCH ₃	OCH ₃	(8)	266 (4.11)	(9)	268sh (4.00)	(10)	285 (3.95)
OCH ₃	OAc	(24)	259 (4.15)	(25)	266 (4.06)	(26)	273sh (3.00)
OAc	OCH ₃	(34)	265 (4.17)	(35)	288 (3.95)	(40)	295 (4.06)
OAc	OAc	(3)	260 (4.09)	(21)	281sh (3.82)	(22)	288 (3.99)

1.3. Massenspektren

Im Gegensatz zu den Massenspektren der 1-Benzothiepine und der 1-Benzothiepin-1.1-dioxide ergaben die 1-Benzothiepin-1-oxide ausnahmslos kein stabiles Molekülion (M), sondern nur (M-48)-Ionen als Fragmente mit der größten Massenzahl, die mit den Molekülionen der bei der Eliminierung von SO entstehenden Naphthaline identisch sind. Die weiteren Zerfallsschritte sind erwartungsgemäß die gleichen wie bei den entsprechenden Naphthalinen, wobei der "base-peak" bei (25) und (35) durch eine

einfache und bei (21) durch eine doppelte Keten-Abspaltung verursacht wird, während er bei (9) mit der Massenzahl des Naphthalin-Moleküliions auftritt. Dieser "base-peak" ist bei (9), (25) und (35) im Zuge des intensitätsstärksten Abbauweges Ausgangspunkt einer Methyl-Abspaltung, gefolgt von weiteren Fragmentierungen.

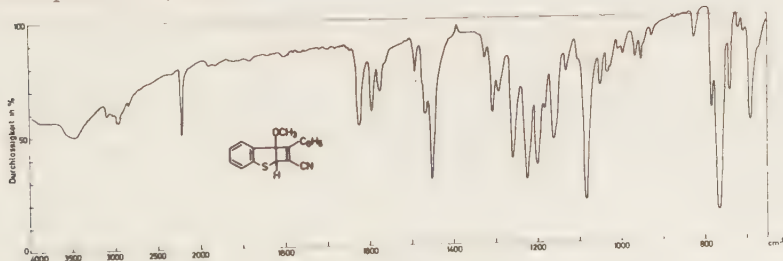
Bei dem massenspektroskopischen Zerfallsweg der dargestellten 1-Benzothiepin-1,1-dioxide kommt es spätestens beim "base-peak" zu einer vollständigen Einmündung in den Zerfallsweg der aus ihnen durch SO_2 -Abspaltung abgeleiteten Naphthaline. Dies hat zur Folge, daß das jeweils intensitätsstärkste Massensignal sowohl der Fragmentierungswege des betrachteten Sulfons als auch der des entsprechenden Naphthalins hinsichtlich der Massenzahl übereinstimmt. Dies ist bei (10) nach einem Übergang in in das (M-64)-Fragmentation durch Abspaltung von SO_2 der Fall und bei (21), (25) und (35) nach erfolgter SO_2 -Eliminierung sowie einer der Zahl der Acetoxy-Gruppen entsprechenden ein- oder zweimaligen Abspaltung von Keten. Die SO_2 -Abspaltung verläuft so leicht, daß sie mit der Keten-Abspaltung konkurrieren kann.

2. Die Spektren der Photoprodukte

2.1. ^1H -NMR- und IR-Spektren

7b-Methoxy-1-phenyl-2a,7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothio-phen-2-carbonitril (45)

IR-Spektrum (KBr)

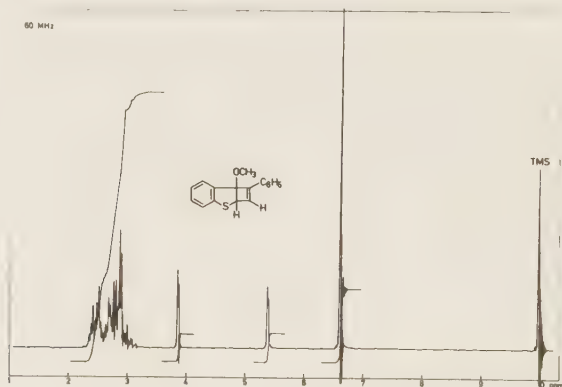


2200 cm^{-1} CN - Valenzschwingung
1572 cm^{-1} Cyclobuten - Doppelbindung

^1H -NMR-Spektrum s. S. 77

7b-Methoxy-1-phenyl-2a,7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen (32)

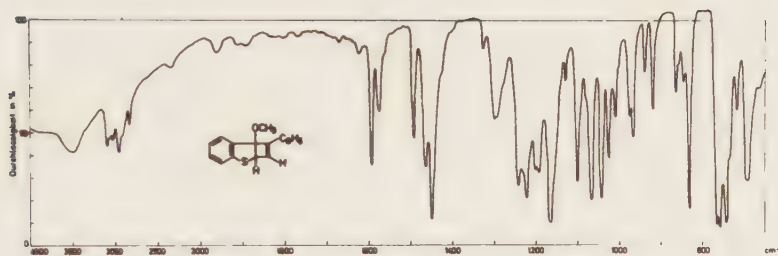
^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3)



$\tau = 6.67$	s	Methoxy-Gruppe
$\tau = 5.41$	d	2a-H, (1H), vicinale Kopplung zum 2-H, $^3J < 1$ Hz
$\tau = 3.89$	d	2-H, (1H), vicinale Kopplung zum 2a-H, $^3J < 1$ Hz
$\tau = 2.3 - 3.1$	m	aromatische H-Atome, (9H).

Da der Diederwinkel zwischen den C-H - Bindungen vom 2a-H und 2-H um 90° liegt, ergibt die Rechnung unter Verwendung der Karplus-Conroy-Gleichung einen Wert von $^3J < 1$ Hz ⁽¹²³⁾. Beim Cyclobuten beträgt der experimentell ermittelte Wert der entsprechenden Kopplungskonstante 1.0 Hz ⁽¹²⁴⁾.

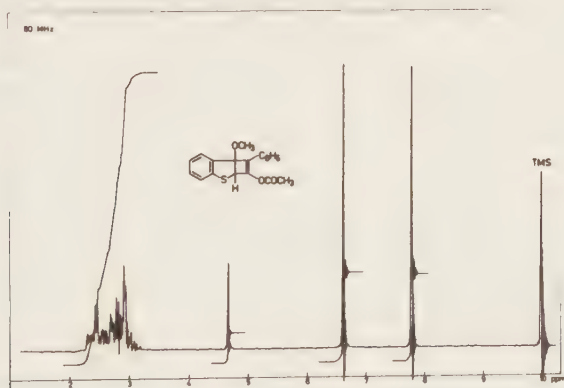
IR-Spektrum (KBr)



1572 cm^{-1} Cyclobuten - Doppelbindung

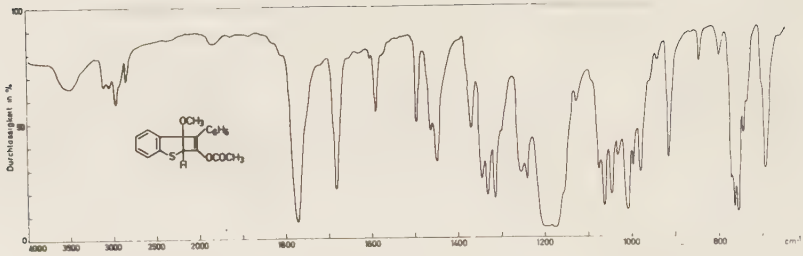
2-Acetoxy-7b-methoxy-1-phenyl-2a,7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen (41)

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3)



$\tau = 7.80$	s	2-Acetoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 6.63$	s	7b-Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 4.67$	s	2a-H-Atom, (1H)
$\tau = 2.3 - 3.2$	m	aromatische H-Atome, (9H).

IR-Spektrum (KBr)



1768 cm^{-1}

C=O - Valenzschwingung

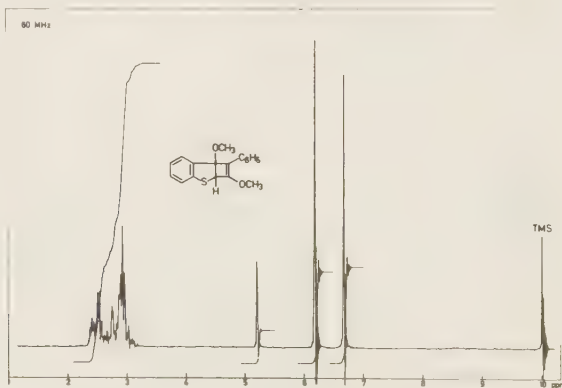
1679 cm^{-1}

Cyclobuten-Doppelbindung; diese Bande, die beim Cyclobuten bei 1566 cm^{-1} liegt ¹²⁵⁾,

wird in den Absorptionsbereich der Enolacetate ¹²⁶⁾ nach höherer Wellenzahl verschoben.

2,7b-Dimethoxy-1-phenyl-2a,7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen (14)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3)



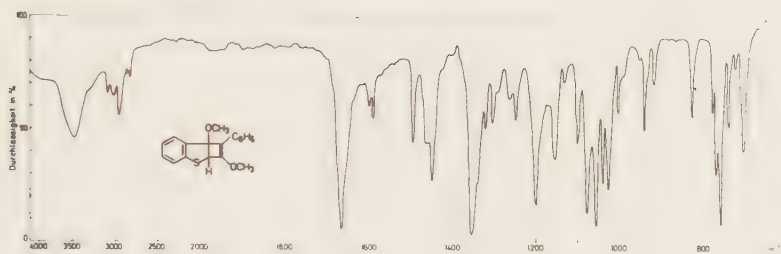
$\tau = 6.68$

s

7b-Methoxy-Gruppe, (3H)

$\tau = 6.19$	s	2-Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 5.22$	s	2a-H-Atom, (1H)
$\tau = 2.4 - 3.1$	m	aromatische Protonen, (9H).

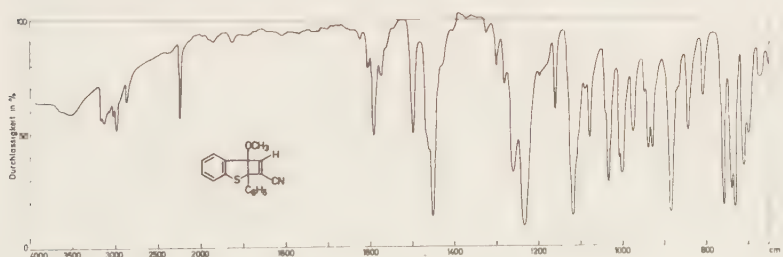
IR-Spektrum (KBr)



1665 cm^{-1} Cyclobuten-Doppelbindung als Teil eines Enoläthers nach höherer Wellenzahl verschoben ¹²⁶⁾.

7b-Methoxy-2a-phenyl-2a,7b-dihydro-cyclobuta[1,1-benzothiophen-2-carbonitril (46)

IR-Spektrum (KBr)

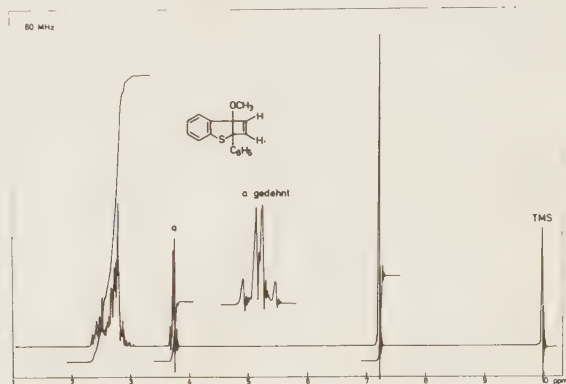


2200 cm^{-1} CN - Valenzschwingung
 1665 cm^{-1} Cyclobuten-Doppelbindung.

¹H-NMR-Spektrum s. S. 78

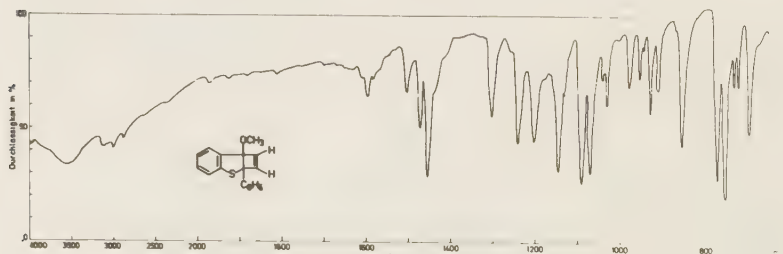
7b-Methoxy-2a-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzo-
thiophen (33)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3)



$\tau = 7.28$	s	7b-Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 3.77, 3.73$		AB-System der H-Atome am C-1 und am C-2, (2H), $J_{AB} = 2.7 \text{ Hz}$; beim Cyclobuten beträgt die entsprechende Kopplungskonstante 2.85 Hz ¹²⁴⁾ .
$\tau = 2.3 - 3.0$	m	aromatische H-Atome, (9H).

IR-Spektrum (KBr)

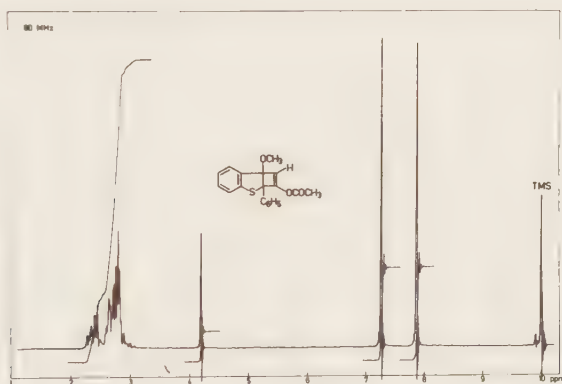


1570 cm^{-1}

Cyclobuten-Doppelbindung

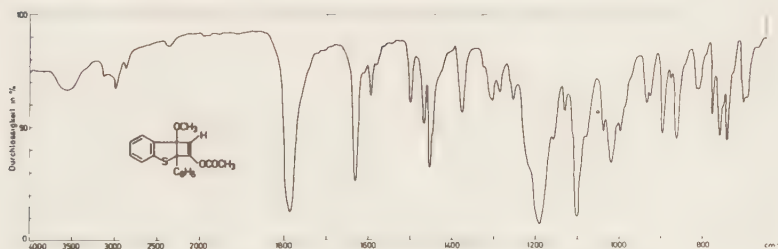
2-Acetoxy-7b-methoxy-2a-phenyl-2a,7b-dihydro-cyclobuta [b]-
1-benzothiophen (42)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3)



$\tau = 7.88$	s	2-Acetoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 7.27$	s	7b-Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 4.19$	s	1-H-Atom, (1H)
$\tau = 2.2 - 3.0$	m	aromatische Protonen, (9H).

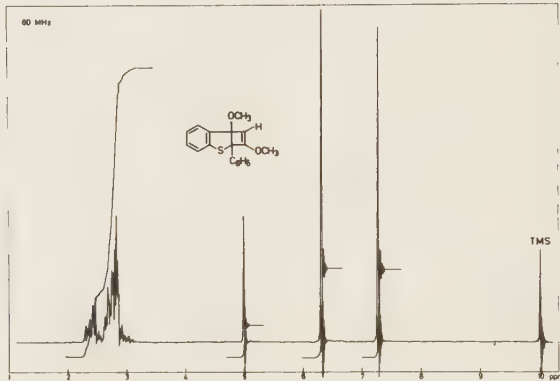
IR-Spektrum (KBr)



1630 cm^{-1}	Cyclobuten - Doppelbindung
1780 cm^{-1}	C=O - Valenzschwingung

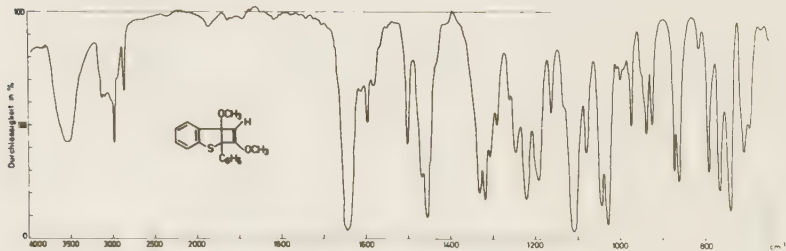
2.7b-Dimethoxy-2a-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen (15)

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{)}$



$\tau = 7.28$	s	7b-Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 6.33$	s	2-Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 5.00$	s	1-H-Atom, (1H)
$\tau = 2.3 - 3.1$	m	aromatische Protonen, (9H).

$^1\text{R-Spektrum (KBr)}$



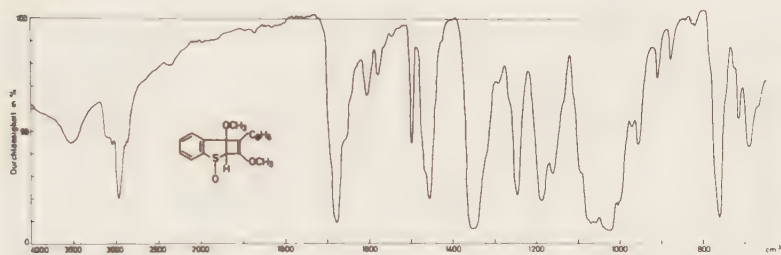
1635 cm^{-1}

Cyclobuten-Doppelbindung

2,7b-Dimethoxy-1-phenyl-2ar,7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-3c-oxid (cis-17)

^1H -NMR-Spektrum s. S. 88

IR-Spektrum (KBr)

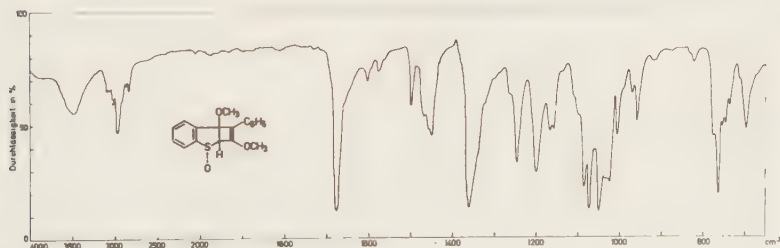


1672 cm^{-1} Cyclobuten-Doppelbindung

2,7b-Dimethoxy-1-phenyl-2ar,7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-3t-oxid (trans-17)

^1H -NMR-Spektrum s. S. 89

IR-Spektrum (KBr)

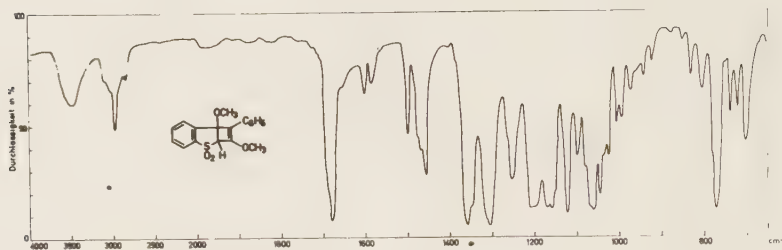


1672 cm^{-1} Cyclobuten-Doppelbindung

2.7b-Dimethoxy-1-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta [b]-1-benzothiophen-3.3-dioxid (18)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. S. 89

IR-Spektrum (KBr)



1675 cm^{-1}

Cyclobuten-Doppelbindung

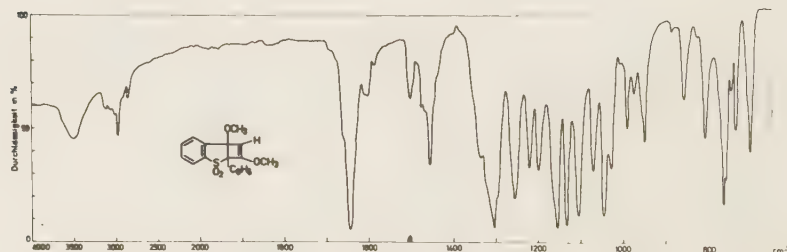
$1310, 1155\text{ cm}^{-1}$

SO - Valenzschwingung

2.7b-Dimethoxy-2a-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta [b]-1-benzothiophen-3.3-dioxid (20)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. S. 92

IR-Spektrum (KBr)



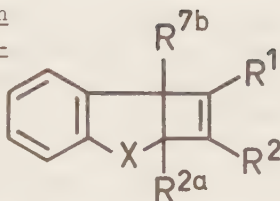
1640 cm^{-1}

Cyclobuten-Doppelbindung

$1310, 1150\text{ cm}^{-1}$

SO - Valenzschwingung

Zusammenstellung der ^1H -NMR-Daten
aller 2a,7b-Dihydro-cyclobuta[b]-
1-benzothiophene, -3-oxide und
-3,3-dioxide:



Verbindung Nr.	X	R ^{7b}	R ¹	R ²	R ^{2a}
(14)	S	OMe, s 6.68	Ph --	OMe, s 6.19	H, s 5.22
(41)	S	OMe, s 6.63	Ph --	OAc, s 7.80	H, s 4.67
(32)	S	OMe, s 6.67	Ph --	H, d 3.89	H, d 5.41
(45)	S	OMe, s 6.67	Ph --	CN --	H, s 5.21
(15)	S	OMe, s 7.28	H, s 5.00	OMe, s 6.33	Ph --
(42)	S	OMe, s 7.27	H, s 4.19	OAc, s 7.88	Ph --
(33)	S	OMe, s 7.28	H, d 3.73	H, d 3.77	Ph --
(46)	S	OMe, s 7.25	H, s 3.28	CN --	Ph --
(cis-17)	SO	OMe, s 6.60	Ph --	OMe, s 6.02	H, s 5.31
(trans-17)	SO	OMe, s 6.72	Ph --	OMe, s 6.03	H, s 4.99
(18)	SO ₂	OMe, s 6.61	Ph --	OMe, s 5.99	H, s 5.19
(20)	SO ₂	OMe, s 7.01	H, s 4.64	OMe, s 6.13	Ph --

Aus einem Vergleich der ^1H -NMR-Daten aller 2a.7b-Dihydro-cyclobuta[bl]-1-benzothiophene, -3-oxide und -3.3-dioxide (s. Tabelle auf S. 119) ergeben sich die folgenden allgemeinen Sachverhalte, die für eine richtige Strukturzuordnung sprechen:

a) Die 7b-Methoxy-Gruppe erscheint in der 1-Phenyl - Reihe stets bei tieferem Feld ($\tau < 7$) als in der 2a-Phenyl - Reihe, wo sie bei relativ hohem Feld ($\tau > 7$) auftritt. Dies kann man damit erklären, daß sie im zuletzt erwähnten Fall in den diamagnetischen Abschirmungskegel der zu ihr in cis-Position befindlichen 2a-Phenyl-Gruppe eintaucht.

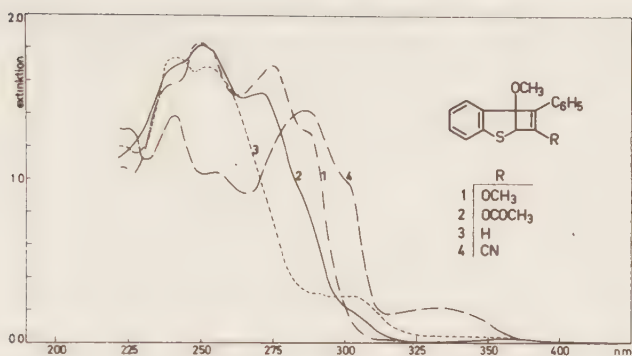
b) Die chemische Verschiebung von 2a-H-Atomen wird durch Substituenten am C-2 erwartungsgemäß weniger beeinflusst als die von 1-H-Atomen. Bei der 2a-Phenyl - Reihe wird das 1-H-Atom, wie für vinylische Protonen üblich, mit abnehmendem Elektronenreichtum der Cyclobuten- π -bindung in zunehmendem Maße entschirmt.

2.2. UV-Spektren

Die Elektronenspektren von am C-2 verschieden substituierten 7b-Methoxy-1-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[bl]-1-benzothiophenen (primäre Photoprodukte) kommen durch Überlagerung der Chromophore eines Phenyl-alkylsulfids und eines entsprechend substituierten Styrols zustande (s. Abbildung).

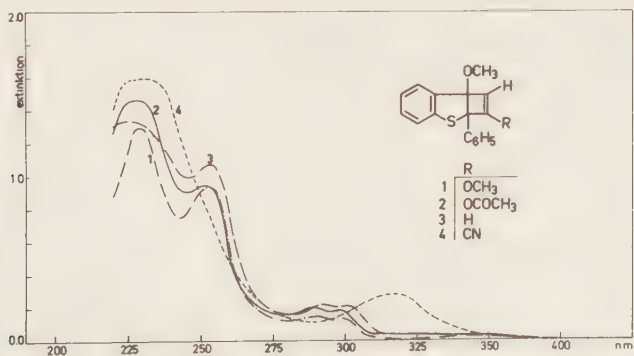
So entspricht das UV-Spektrum von (32) in erster Näherung einer Überlagerung der UV-Absorptionen von Thioanisol ¹²⁷⁾ ($\lambda_{\text{max.}} = 254 \text{ nm (3.99); 280sh nm (3.00)}$) und Styrol ¹²⁷⁾ ($\lambda_{\text{max.}} = 248 \text{ nm (4.15); 282 nm (2.88); 291 nm (2.70)}$).

Unter dem Einfluß der auf die Styrolabsorption auxochrom wirkenden Acetoxy- bzw. Methoxy-Gruppe in (41) und (14) kommt es zu einer in dieser Reihenfolge zunehmenden Rotverschiebung mit hyperchromem Effekt. Eine noch stärkere bathochrome Verschie-



bung tritt im UV-Spektrum von (45) durch den Übergang vom Chromophor des Styrols zu dem eines β -Phenyl-acrylnitrils ein.

Bei den 7b-Methoxy-2a-phenyl-2a,7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophenen (sekundäre Photoprodukte) ähnelt der langwellige Bereich der UV-Spektren infolge des fehlenden Styrolchromophors mehr dem UV-Spektrum des Thioanisols. Erwartungsgemäß beeinflussen Substituenten am C-2 das Aussehen der UV-Spektren weniger als bei den Konstitutionsisomeren mit der Phenyl-Gruppe am C-1 (s. folgende Abbildung).



UV-Spektren der 7b-Methoxy-1-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen - und der 7b-Methoxy-2a-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen - Derivate sowie einige ihrer 3-Oxide und 3.3-Dioxide

Verbindung Nr.	R ²	$\lambda_{\text{max.}}$, nm (log ϵ)
(14) a)	OMe	239sh (4.17), 247 (4.26), 274 (4.22), 281sh (4.10)
(41) a)	OAc	242sh (4.23), 251 (4.26), 271 (4.18)
(32) a)	H	241 (4.24), 253 (4.22), 296sh (3.45)
(45) a)	CN	241 (4.14), 255 (4.02), 286 (4.15), 300sh (4.00), 331 (3.32)
(cis-17) b)	OMe	266 (4.18)
(trans-17) b)	OMe	272 (4.23)
(18) b)	OMe	267 (4.18)
(15) a)	OMe	253 (3.97), 290 (3.15), 299 (3.11)
(42) a)	OAc	252 (3.98), 289 (3.28), 298 (3.24)
(33) a)	H	253 (4.03), 292 (3.32), 300 (3.30)
(46) a)	CN	316 (3.45)
(20) b)	OMe	270 (2.95)

a) 10^{-4} m Lösung in n-Heptan

b) 10^{-4} m Lösung in Methanol

2.3. Massenspektren

Auch mit Hilfe der Massenspektren lassen sich die 1-Phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen - Derivate von den

dazu isomeren 2a-Phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophenen unterscheiden. Erstere ergeben im Gegensatz zu letzteren eine Fragmentierung, die unter Spaltung des 4-Rings zu einem neutralen Phenylacetylen-Fragment und einem Benzo[b]thiophen-Ion führt, das bei $m/e = 164$ auftritt und auf dem Zerfallsweg von (32) und (45) den "base-peak" bildet. Bei (14) und (41) tritt dieser Abbau gegenüber der Methyl- bzw. Keten-Abspaltung zurück, ist aber dennoch deutlich erkennbar.

Bei den 2a-Phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophenen (15), (33) und (46) liefert das Molekölion den "base-peak". Der anschließende Zerfallsweg wird im wesentlichen von einem Methyl- und einem Schwefel-Austritt eingeleitet. Besonders charakteristisch verläuft der Zerfall von (42). Nach der Keten-Eliminierung wird das resultierende 4-Ring - Keton im Zuge einer [2+2] -Cycloreversion in ein weiteres Molekül Keten und ein Benzo[b]thiophen mit Phenylgruppe gespalten, dessen Ion den "base-peak" bei $m/e = 240$ verursacht.

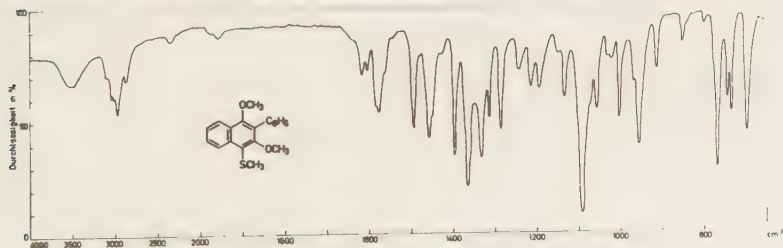
Für (cis/trans-17), (18) und (20), die alle einen intensiven Molekölion-Peak zeigen, beginnt der massenspektroskopische Zerfall im wesentlichen mit einer SO- bzw. SO_2 -Abspaltung, gefolgt oder begleitet von einer Methyl-Eliminierung.

3. 1H -NMR- und IR-Spektren der Naphthalin - Derivate

Methyl-[2.4-dimethoxy-3-phenyl-naphthyl-(1)]-sulfid (16)

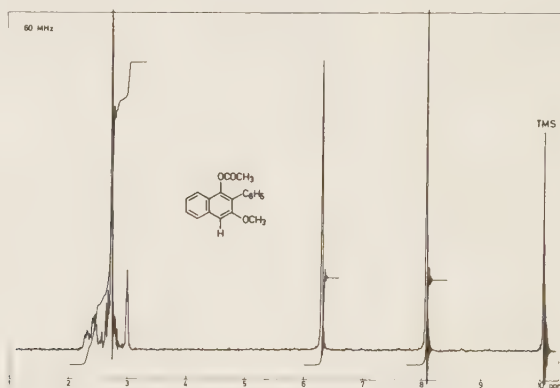
1H -NMR-Spektrum s. S. 61

IR-Spektrum (KBr)



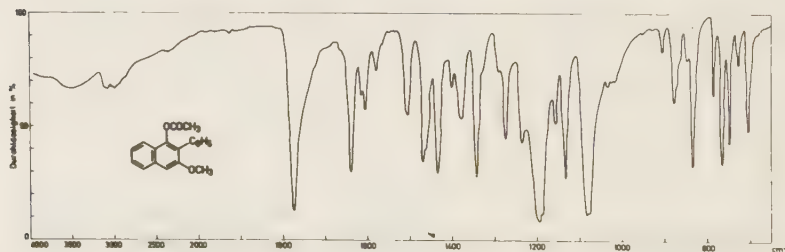
1-Acetoxy-3-methoxy-2-phenylnaphthalin (27) ⁶⁷⁾

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃)



$\tau = 8.04$	s	Acetoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 6.28$	s	Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 2.94$		H-Atom am C-4, (1H)
$\tau = 2.3 - 2.9$	m	aromatische Protonen, (8H).

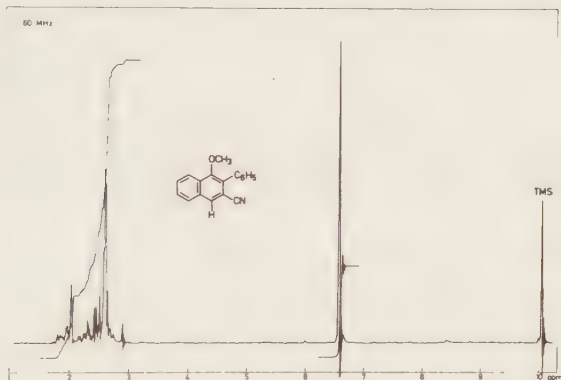
IR-Spektrum (KBr)



1767 cm⁻¹ C=O - Valenzschwingung

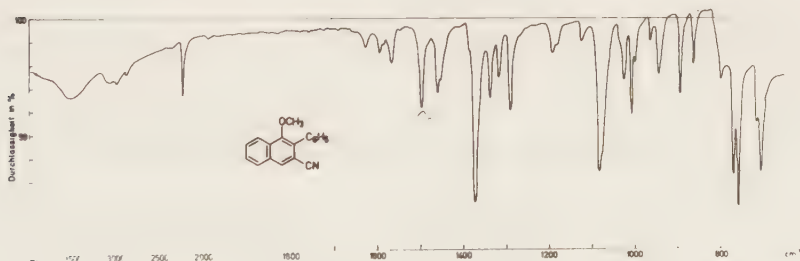
4-Methoxy-3-phenyl-2-naphthonitril (44)

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{)}$



$\tau = 6.57$	s	Methoxy-Gruppe, (3H)
$\tau = 1.8 - 2.8$	m	aromatische Protonen, (9H).

IR-Spektrum (KBr)

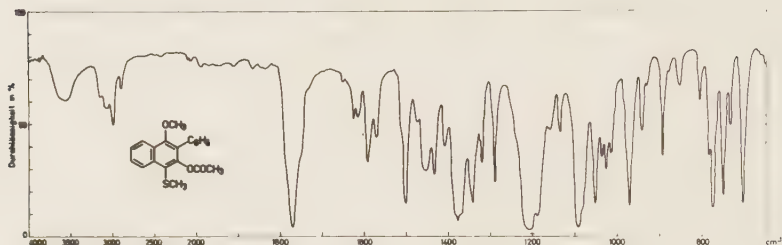


2200 cm^{-1} CN - Valenzschwingung

Methyl-[2-acetoxy-4-methoxy-3-phenyl-naphthyl-(1)]-sulfid (39)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. S. 55

IR-Spektrum (KBr)



1760 cm^{-1}

C=O - Valenzschwingung

1.3-Dimethoxy-2-phenylnaphthalin (12) ²³⁾

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.53 (s, OCH_3), 6.18 (s, OCH_3).

Thioessigsäure-S-[2.4-dimethoxy-3-phenyl-naphthyl-(1)-ester] (13) ⁵⁴⁾

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 7.56 (s, SAc), 6.71 (s, OCH_3), 6.57 (s, OCH_3).

IR (KBr): 1695 cm^{-1} (Arylthioester).

1.3-Diacetoxy-2-phenylnaphthalin (23) ²¹⁾

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 8.08 (s, OAc), 7.96 (s, OAc).

IR (KBr): 1760 cm^{-1} (Arylester).

Thioessigsäure-S-[2-acetoxy-4-methoxy-3-phenyl-naphthyl-(1)-ester] (38) ⁵⁴⁾

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 8.09 (s, OAc), 7.62 (s, SAc), 6.48 (s, OCH_3).

IR (KBr): 1715 cm^{-1} (Arylthioester), 1765 cm^{-1} (Arylester).

3-Acetoxy-1-methoxy-2-phenylnaphthalin (36) ²³⁾

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 8.09 (s, OAc), 6.48 (s, OCH_3).

IR (KBr): 1755 cm^{-1} (Arylester).

B. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop (Monoskop VS, Fa. H. Bock, Frankfurt/M.) ermittelt und sind unkorrigiert.

Die Elementaranalysen führte Herr H. Zankl mit einem C H N - Mikroautomat der Fa. Heraeus aus. Für seine Bemühungen besonders bei der Analyse der thermolabilen Verbindungen bin ich ihm sehr zu Dank verpflichtet.

¹H-NMR-Spektren: 60-MHz-Gerät C-60HL, Fa. Jeol, Tokyo
(TMS als innerer Standard)

IR-Spektren: Leitz Doppelstrahlgerät Nr. 86 (NaCl-Prisma)
und Beckman AccuLab 3

UV-Spektren: Leitz Unicam SP 800 und SP 700

Massenspektren: Varian-MAT CH-4B, Direkteinlaß, 70 eV

Frl. Schmidt schulde ich Dank für die Aufnahme der IR-Spektren, Herrn Günthner für die Aufnahme der Massenspektren.

Frau Meloch und Herrn Prof. Dr. K. Geibel danke ich für ihre Unterstützung bei NMR-meßtechnischen Problemen, letzterem auch für seine stets hilfreiche Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. Haag danke ich für seine Hilfe bei den Tieftemperatur-UV-Messungen.

Der Gehalt von m-Chlorperbenzoesäure wurde durch iodometrische Titration bestimmt ¹³⁰⁾.

Das bei photochemischen Reaktionen verwendete Acetonitril wurde speziell gereinigt ¹³¹⁾.

Alle Angaben für Lösungsmittelgemische beziehen sich auf Raumteile.

Zur Trocknung der Lösungsmittel diene, wenn nicht anders vermerkt, Al_2O_3 Woelm, basisch, Akt. S1.

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel Woelm, Akt. I, für die präparative Schichtchromatographie PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄, der Fa. Merck benützt.

Darstellung substituierter 4-Phenyl-1-benzothiepine

Die folgenden Verbindungen wurden nach den Arbeitsvorschriften der jeweils angegebenen Literaturstellen dargestellt:

- 4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-3.5-dion (1) 21)
5-Methoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-1-benzothiepin-3-on (2) 23)
3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (3) 21)
3-Methoxy-4-phenyl-4.5-dihydro-1-benzothiepin-5-on (4) 23)
4-Phenyl-2.5-dihydro-1-benzothiepin-5-on (5) 128)
5-Oxo-4-phenyl-2.5-dihydro-1-benzothiepin-3-carbonitril (6) 23)
3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (34) 23)
Fluorsulfonsäure-methylester 129)

3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (8)

Zu einer Lösung von 6.72 g (60 mmol) Kalium-tert-butylat in 200 ml abs. Tetrahydrofuran tropfte man unter Schutzgas (N_2) und Rühren bei $-100^\circ C$ eine Lösung von 11.3 g (40 mmol) 5-Methoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-1-benzothiepin-3-on (2) in 80 ml abs. Tetrahydrofuran. Man rührte die orangegelbe Lösung 1 h bei der tiefen Temperatur und ließ anschließend 6.84 g (60 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester in 40 ml abs. Äther zutropfen. Man rührte die sich langsam entfärbende Lösung weitere 4 h bei der tiefen Temperatur. Nach dem Anwärmen auf Raumtemperatur goß man die Lösung auf 100 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung und extrahierte

zweimal mit je 100 ml Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und danach mit Kochsalzlösung mehrmals gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum zurückbleibende Öl wurde über eine auf +7°C gekühlte Kieselgelsäule mit Benzol als Laufmittel filtriert. Man erhielt ein schwach gelbes Öl, das mit wenig Methanol überschichtet im Kühlschrank langsam durchkristallisierte. Ausbeute 9.0 g (76 %) farblose Kristalle, die aus Methanol umkristallisiert werden konnten. Schmelzpunkt 83-84°C; Lit. ²³⁾ 78-81°C.

Analyse:

C ₁₈ H ₁₆ O ₂ S	MG :	296.4	
Gefunden:	C	72.79 %	H 5.24 %
Berechnet:	C	72.93 %	H 5.45 %

5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (30)

Wie bei (8) wurden 10.1 g (40 mmol) 4-Phenyl-2.5-dihydro-1-benzothiepin-5-on (5) in 80 ml abs. Tetrahydrofuran bei -100°C mit 6.72 g (60 mmol) Kalium-tert-butylat in 200 ml abs. Tetrahydrofuran deprotoniert und die orangegelbe Lösung des Enolat-Anions nach 1 h mit 6.84 g (60 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester in 40 ml abs. Äther methyliert. Der wie bei (8) weiterbearbeitete Ansatz, der zuletzt im Kühlschrank über Magnesiumsulfat getrocknet wurde, lieferte nach Filtration bei 0°C über eine Kieselgelsäule mit Methylenchlorid, Abdampfen des Lösungsmittels bei max. 25°C und Anreiben mit Methanol 8.5 g (80 %) (30) mit Schmelzpunkt 79-81°C; Lit. ²³⁾ 77-79°C.

Analyse:

C₁₇H₁₄OS MG : 266.36

Gefunden: C 76.56 % H 5.21 %

Berechnet: C 76.66 % H 5.30 %

5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-3-carbonitril (43)

3.32 g (12 mmol) 5-Oxo-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzothiepin-3-carbonitril (6) wurden wie bei (8) in 50 ml abs. Tetrahydrofuran bei -100°C mit 2.0 g (18 mmol) Kalium-tert-buty-lat in 100 ml abs. Tetrahydrofuran deprotoniert und die dunkelgrüne Lösung des Enolat-Anions nach 1 h mit 1.68 g (18 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester in 15 ml abs. Äther methyliert. Man ließ auf ca. 0°C aufwärmen und führte die weiteren Arbeitsschritte schnell bei 0°C durch. Nachdem man den Ansatz auf 100 ml einer Mischung aus gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Eis gegossen hatte, extrahierte man zweimal mit je 40 ml vorgekühltem Methylenchlorid. Die vereinigten Auszüge wurden mehrmals mit vorgekühlter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Kochsalzlösung gewaschen und anschließend bei -25°C über Magnesiumsulfat getrocknet. Danach wurde über eine auf -15°C gekühlte Säule (Kieselgel; Laufmittel Methylenchlorid) filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bei -10°C und Kristallisieren mit Methanol bei -25°C erhielt man 2.7 g (77 %) farbloses (43). Die Analysenprobe schmolz bei 145-146°C.

Analyse:

C₁₈H₁₃NOS MG : 291.37

Gefunden: C 74.23 % H 4.37 % N 4.76 %

Berechnet: C 74.20 % H 4.50 % N 4.80 %

5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (24)

3.7 g (13.1 mmol) 3-Methoxy-4-phenyl-4.5-dihydro-1-benzothiepin-5-on (4) wurden in 40 ml Triäthylamin und 40 ml Acetanhydrid unter Stickstoff gelöst und nach Zugabe einiger Kristalle 4-Dimethylaminopyridin ⁶⁶⁾ 24 h bei -10°C gerührt. Anschließend wurde mit Eis aufgearbeitet und das durch Anreiben zur Kristallisation gebrachte Produkt abgesaugt. Man wusch mit Wasser nach und trocknete es über Phosphorpentoxid. Das hellbraune Rohprodukt wurde über eine auf +5°C gekühlte Säule (Kieselgel) mit Methylenchlorid filtriert. Nach dem fast völligen Eindampfen des Eluats im Vakuum leitete man die Kristallisation durch Zugabe von wenig Methanol ein. Man bekam 3.6 g (85 %) (24) mit Schmelzpunkt 112-113°C (aus Methanol).

Analyse:

C₁₉H₁₆O₃S

MG : 324.4

Gefunden:

C 70.32 %

H 4.95 %

Berechnet:

C 70.35 %

H 4.97 %

Synthese substituierter 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide

5-Methoxy-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzothiepinon-(3)-1-oxid (7)

Zu einer Lösung von 800 mg (2.8 mmol) 5-Methoxy-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzothiepinon-(3) (2) ²³⁾ in 30 ml abs. Methylenchlorid ließ man unter Stickstoffatmosphäre und Rühren bei -20°C langsam eine Lösung von 556 mg (2.8 mmol) m-Chlorperbenzoesäure (87%ig) in 30 ml abs. Methylenchlorid zutropfen. Anschließend wurde 12 h bei der tiefen Temperatur gerührt. Nach Anwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mehrmals mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen, danach über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 780 mg (93 %) kristallines (7). Zur weiteren Reinigung wurde aus Methanol umkristallisiert. Es fielen farblose analysenreine Kristalle mit Schmelzpunkt 132°C an.

Analyse:

$C_{17}H_{14}O_3S$	MG : 298.37	
Gefunden:	C 68.37 %	H 4.68 %
Berechnet:	C 68.40 %	H 4.73 %

3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (9)

a) Aus (8) mit m-Chlorperbenzoesäure:

2.96 g (10 mmol) 3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (8) wurden in 70 ml abs. Methylenchlorid bei -20°C gelöst. Unter Schutzgas (N₂) und Rühren ließ man 1.98 g (10 mmol)

m-Chlorperbenzoesäure (87%ig) in 50 ml abs. Methylenchlorid zutropfen. Es wurde 12 h bei -20°C gerührt, wobei m-Chlorbenzoesäure ausfiel. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die schwach gelbe Reaktionslösung dreimal mit jeweils 60 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Kochsalzlösung extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bei $+20^{\circ}\text{C}$ erhielt man 3.0 g (96 %) kristallines gelbstichiges (9), das durch Filtration über eine auf 0°C gekühlte Kieselgelsäule mit Chloroform/Methanol (25:1) gereinigt wurde. Die scharf begrenzte gelbe Zone wurde aufzufangen. Eindampfen im Vakuum bei $+20^{\circ}\text{C}$ und Kristallisieren mit wenig Methanol ergab 2.5 g (80 %) völlig farblose analysenreine Kristalle mit Schmelzpunkt $104-105^{\circ}\text{C}$. Besonders gut ausgeprägte Kristalle bekam man aus einer bei 40°C mit (9) gesättigten methanolischen Lösung nach längerer Kühlung auf -30°C . Kristallines (9) war auch bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar.

Analyse:

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$

MG : 312.39

Gefunden: C 69.00 % H 5.14 %

Berechnet: C 69.21 % H 5.16 %

b) Aus (7) mit KOtBu/Fluorsulfonsäuremethylester:

Wie bei der Darstellung von (8) wurden 1.0 g (3.35 mmol) 5-Methoxy-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzothiepinon-(3)-1-oxid (7) in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran bei -100°C mit 571 mg (5.0 mmol) Kalium-tert-butylat in 60 ml abs. Tetrahydrofuran deprotoniert und die orangefarbene Lösung des Enolat-Anions nach einer Stunde bei gleicher Temperatur mit 557 mg (5.0 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester in 20 ml abs. Äther methyliert. Anschließend wurde 4 h bei -100°C

gerührt. Der wie bei (8) aufgearbeitete und nach a) gereinigte Ansatz lieferte 900 mg (86 %) reines (9). Eine Analysenprobe schmolz bei 104-105°C. Im Gemisch mit der nach a) dargestellten Verbindung (9) war der Schmelzpunkt nicht erniedrigt.

Analyse:

$C_{18}H_{16}O_3S$	MG :	312.39	
Gefunden:	C	68.95 %	H 5.10 %
Berechnet:	C	69.21 %	H 5.16 %

3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (21)

Zu einer Lösung von 4.23 g (12 mmol) 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (3) ²¹⁾ in 80 ml abs. Methylenchlorid tropfte man wie bei der Synthese von (9) nach a), jedoch bei -50°C, eine Lösung von 2.38 g (12 mmol) m-Chlorperbenzoesäure (87%ig) in 80 ml abs. Methylenchlorid. Man ließ 12 h bei -50°C rühren und trennte die praktisch quantitativ ausgefallene m-Chlorbenzoesäure durch Filtration über eine gekühlte (-50°C) Glasfritte (G3) unter Stickstoff ab. Das Filtrat wurde im Hochvakuum bei -15 bis -20°C fast restlos vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt durch Zugabe von 10 ml Methanol kristallisiert. Das durch schnelles Absaugen isolierte (21) wurde in 10 ml Chloroform (-15°C) gelöst und an einer auf -30°C gekühlten Kieselgelsäule mit Chloroform/Methanol (25:1) als Laufmittel chromatographiert. Die gelbliche Zone wurde auffangen, das Lösungsmittel wie oben entfernt und das zurückbleibende Öl mit wenig Methanol (-30°C) kristallisiert. Nach dem Trocknen bei -20°C/10⁻³Torr (30 h) wog das farblose Produkt 2.6 g (59 %) mit Schmelzpunkt 42°C (Zers.). (21) war auch

in kristallinem Zustand bei Raumtemperatur extrem instabil und zersetzte sich innerhalb kurzer Zeit unter Braunfärbung. Daher konnte auch keine befriedigende Analyse erhalten werden. Beim Versuch ein IR-Spektrum (KBr) von (21) aufzunehmen erhielt man nur Absorptionen von 1.3-Diacetoxy-2-phenyl-naphthalin (23).

$C_{20}H_{16}O_5S$

MG : 368.4

5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (25)

Wie bei der Synthese von (9) nach Vorschrift a) wurden 1.5 g (4.62 mmol) 5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (24) in 40 ml abs. Methylenchlorid mit 916 mg (4.62 mmol) m-Chlorperbenzoesäure (87%ig) in 40 ml abs. Methylenchlorid zur Reaktion gebracht und der Ansatz auf die gleiche Weise, jedoch bei 0°C, aufgearbeitet. Der bei maximal 10°C im Vakuum gewonnene Abdampfrückstand, 1.5 g (96 %), wurde in 3 ml Chloroform gelöst und an einer auf 0°C gekühlten Kieselgelsäule mit Chloroform/Methanol (25:1) chromatographiert. Nach Eindampfen des Eluats der gelben Zone im Vakuum bei 0°C leitete man in Methanol (-20°C) durch Anreiben die Kristallisation ein. (25) fiel in farblosen feinen Nadeln, 1.4 g (89 %), an, die bei 105°C (Zers.) schmolzen. Die Stabilität des Produktes war etwas geringer als die von (9), da sich (25) in Lösung im Gegensatz zu (9) bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit merklich zersetzt.

Analyse:

$C_{19}H_{16}O_4S$

MG : 340.4

Gefunden:	C 66.86 %	H 4.66 %
Berechnet:	C 67.00 %	H 4.74 %

3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (35)

a) Aus (34) mit m-Chlorperbenzoesäure:

Zu einer auf -30°C gekühlten Lösung von 1,62 g (5.0 mmol) 3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (34) in 50 ml abs. Methylenchlorid tropfte man unter Schutzgas (N_2) und Rühren langsam eine Lösung von 992 mg (5.0 mmol) m-Chlorperbenzoesäure (87%ig) in 50 ml Methylenchlorid. Nach kurzer Zeit fiel m-Chlorbenzoesäure als farbloser Niederschlag aus. Man ließ noch 6 h bei -20°C rühren und führte die folgenden Arbeitsschritte schnell bei einer Temperatur von mindestens -5°C aus. Es wurde zunächst zweimal mit je 60 ml bei -5°C gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der fast farblosen Lösung bei -10°C über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum bei -10 bis -15°C auf ein Volumen von 5-10 ml eingeeengt. Man gab in mehreren Portionen insgesamt 100 ml auf -20°C gekühlten Petroläther zu und leitete die Kristallisation durch Anreiben ein. Nach 24 h bei -20°C wurde über eine auf -20°C gekühlte Fritte (G3) filtriert und das farblose Produkt mit Petroläther gewaschen. Man trocknete 48 h im Hochvakuum bei -10°C . Ausbeute: 1.5 g (89 %) analysenreine grobe Kristalle mit Schmelzpunkt $71-72^{\circ}\text{C}$ (Zers.). (35) ist bei Raumtemperatur auch im Festzustand instabil, kann jedoch bei -25°C einige Zeit gelagert werden.

Analyse:

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$

MG : 340.4

Gefunden:

C 67.11 %

H 4.55 %

Berechnet:

C 67.00 %

H 4.74 %

b) Aus (7) mit Acetanhydrid/4-Dimethylaminopyridin in
Triäthylamin:

Eine auf -30°C gekühlte Lösung von 500 mg (1.7 mmol) 5-Methoxy-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzothiepinon-(3)-1-oxid (7) in 10 ml Acetanhydrid versetzte man mit 10 ml Triäthylamin sowie einigen Kristallen 4-Dimethylaminopyridin ⁶⁶⁾ und hielt den Ansatz 24 h unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei der tiefen Temperatur. Danach wurde auf Eis gegossen und das beim Anreiben durchkristallisierende Rohprodukt schnell abgesaugt. Der bräunliche Feststoff wird bei -10°C über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Reinigung geschah durch Umfällen wie unter a) beschrieben. Ausbeute: 400 mg (71 %) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt $71-72^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Mischschmelzpunkt mit der nach a) dargestellten Verbindung (35): $71-72^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

Analyse:

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$

MG : 340.4

Gefunden:

C 66.85 %

H 4.64 %

Berechnet:

C 67.00 %

H 4.74 %

Darstellung der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1.1-dioxide

Allgemeine Arbeitsvorschrift

a) Aus 4-Phenyl-1-benzothiepinen:

Zu einer gekühlten Lösung des jeweiligen 4-Phenyl-1-benzothiepins in abs. Methylenchlorid ließ man unter N_2 -Atmosphäre und Rühren langsam eine Lösung der zweifach molaren Menge m-Chlorperbenzoesäure in abs. Methylenchlorid zutropfen. Es wurde 12 h bei der tiefen Temperatur gerührt. Nach dem Anwärmen auf Raumtemperatur wusch man die Lösung mehrmals mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Kochsalzlösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum anfallende Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert.

b) Aus 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxiden:

Man verfuhr wie unter a), jedoch unter Verwendung des jeweils frisch dargestellten 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxids und der einfach molaren Menge m-Chlorperbenzoesäure.

3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1.1-dioxid (10)

a) Aus 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (8), 500 mg (1.67 mmol) in 20 ml abs. Methylenchlorid, mit m-Chlorperbenzoesäure (90%ig), 640 mg in 20 ml abs. Methylenchlorid, bei $-20^{\circ}C$.

Ausbeute: 450 mg (82 %) farblose Kristalle aus Methanol
Schmelzpunkt: $141-142^{\circ}C$

b) Aus 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (9), 156 mg (0.53 mmol) in 15 ml Methylenchlorid, mit m-Chlorperbenzoesäure (90%ig), 102 mg in 15 ml Methylenchlorid, bei -20°C.

Ausbeute: 115 mg (66 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 141-142°C, im Gemisch mit (10) nach a) 141-142°C

Analyse:

$C_{18}H_{16}O_4S$

MG : 328.39

Gefunden:	a) C	65.67 %	H	4.80 %
	b) C	65.61 %	H	4.79 %
Berechnet:	C	65.84 %	H	4.91 %

3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1.1-dioxid (22)

a) Aus 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (3), 1.76 g (5 mmol) in 40 ml Methylenchlorid, mit m-Chlorperbenzoesäure (90%ig), 1.92 g in 40 ml Methylenchlorid, bei -30°C.

Ausbeute: 1.6 g (84 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 162-163°C (Schmp. Lit. ²¹⁾: 162-164°C)

b) Aus 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (21), 368 mg (1 mmol) in 20 ml Methylenchlorid, mit m-Chlorperbenzoesäure (90%ig), 192 mg in 20 ml Methylenchlorid, bei -30°C.

Ausbeute: 305 mg (79 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 162-163°C, im Gemisch mit (22) nach a) 162-163°C

Analyse:

$C_{20}H_{16}O_6S$

MG : 384.4

Gefunden:	a) C	62.35 %	H	4.10 %
-----------	------	---------	---	--------

	b) C	62.30 %	H	4.16 %
Berechnet:	C	62.49 %	H	4.20 %

5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1.1-dioxid (26)

a) Aus 5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (24), 324 mg (1 mmol) in 20 ml Methylenchlorid, mit m-Chlorperbenzoesäure (90%ig), 384 mg in 20 ml Methylenchlorid, bei -20°C. Ausbeute: 299 mg (84 %) farblose Kristalle
Schmelzpunkt: 190-191°C

b) Aus 5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (25), 200 mg (0.59 mmol) in 15 ml Methylenchlorid, mit m-Chlorperbenzoesäure (90%ig), 113 mg in 15 ml Methylenchlorid, bei -20°C.
Ausbeute: 150 mg (71 %) farblose Kristalle
Schmelzpunkt: 190-191°C, im Gemisch mit (26) nach a) 190-191°C

Analyse:

$C_{19}H_{16}O_5S$	MG :	356.4		
Gefunden:	a) C	63.83 %	H	4.43 %
	b) C	64.12 %	H	4.49 %
Berechnet:	C	64.03 %	H	4.53 %

5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1.1-dioxid (31)

a) Aus 5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (30), 879 mg (3.3 mmol) in 30 ml Methylenchlorid, mit m-Chlorperbenzoesäure (90%ig), 1.27 g in 30 ml Methylenchlorid, bei -30°C. Ausbeute: 800 mg (81 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 140-141°C

Analyse:

C₁₇H₁₄O₃S

MG : 298.36

Gefunden: C 68.45 %

H 4.71 %

Berechnet: C 68.44 %

H 4.73 %

3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1.1-dioxid (40)

a) Aus 3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (34), 1.07 g (3.3 mmol) in 30 ml Methylenchlorid, mit m-Chlorperbenzoesäure (90%ig), 1.27 g in 30 ml Methylenchlorid, bei -25°C.

Ausbeute: 1.0 g (85 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 151-152°C

b) Aus 3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (35), 300 mg (0.88 mmol) in 15 ml Methylenchlorid, mit m-Chlorperbenzoesäure (90%ig), 170 mg in 15 ml Methylenchlorid, bei -25°C.

Ausbeute: 280 mg (87 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 151-152°C, im Gemisch mit (40) nach a) 151-152°C

Analyse:

C₁₉H₁₆O₅S

MG : 356.4

Gefunden: a) 63.93 %

H 4.45 %

b) 63.85 %

H 4.46 %

Berechnet: 64.03 %

H 4.53 %

Produkte der thermischen Umlagerung substituierter 4-Phenyl-
1-benzothiepine und 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide

1,3-Dimethoxy-2-phenylnaphthalin (12)

Eine Lösung von 468 mg (1.5 mmol) 3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (9) in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Stickstoffatmosphäre 4 h unter Rückfluß gekocht. Das nach Eindampfen der Lösung im Vakuum zurückbleibende gelbe Öl reinigte man chromatographisch mit Chloroform an Kieselgel. Die Hauptfraktion enthielt nach Eindampfen im Vakuum 290 mg (75 %) (12), das zweimal aus Methanol umkristallisiert wurde. Schmelzpunkt 74-75°C; Lit. ²³⁾ 74-75°C.

Analyse:

$C_{18}H_{16}O_2$

MG : 264.3

Gefunden: C 81.56 %

H 6.13 %

Berechnet: C 81.79 %

H 6.10 %

1,3-Diacetoxy-2-phenylnaphthalin (23)

736 mg (2.0 mmol) 3,5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (21) wurden in 40 ml N_2 -gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff 1 h bei 30°C gerührt. Die gelbe Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Methylenchlorid an Kieselgel chromatographiert. Die Hauptfraktion ergab nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum 490 mg (77 %) des praktisch farblosen Produkts. Eine Analysenprobe wurde mehrmals aus

Methanol umkristallisiert. Schmelzpunkt 137-138°C; Lit. ⁴⁰⁾ 138-139°C.

Analyse:

$C_{20}H_{16}O_4$

MG : 320.3

Gefunden:	C 74.85 %	H 4.99 %
Berechnet:	C 74.99 %	H 5.04 %

1-Acetoxy-3-methoxy-2-phenylnaphthalin (27)

a) Aus dem 1-Benzothiepin (24):

400 mg (1.23 mmol) 5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (24) wurden mit 1.0 g wasserfreiem Natriumacetat in 15 ml unter Stickstoff destilliertem Acetanhydrid 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen goß man auf Eis wobei sich ein braunes Öl ansammelte, das nach einiger Zeit durchkristallisierte. Die Reinigung des Produkts erfolgte chromatographisch wie bei (23). Man erhielt 280 mg (78 %) farblose Nadeln aus viel Methanol. Schmelzpunkt 128-129°C; Lit. ⁶⁷⁾ 128-129°C.

b) Aus dem 1-Benzothiepin-1-oxid (25):

Eine Lösung von 400 mg (1.24 mmol) 5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (25) in 25 ml N_2 -gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff wurde 6 h auf ca. 50°C gehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verblieben 380 mg eines rötlichen Öls, das nach einiger Zeit durchkristallisierte. Chromatographie wie bei (23) ergab 320 mg (88 %) farbloses kristallines (27), das aus reichlich Methanol umkristallisiert werden konnte. Die Analysenprobe schmolz bei 128-129°C, unverändert durch beigemengtes, nach a) dargestelltes (27).

Analyse:

$C_{19}H_{16}O_3$

MG : 292.3

Gefunden:	a) C	77.90 %	H	5.42 %
	b) C	78.23 %	H	5.52 %
Berechnet:	C	78.06 %	H	5.52 %

3-Acetoxy-1-methoxy-2-phenylnaphthalin (36)

340 mg (1.0 mmol) 3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (35) wurden in 20 ml N_2 -gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff 3 h bei 30°C gerührt. Aufarbeitung wie bei (23) lieferte 250 mg (86 %) des nahezu farblosen kristallinen Produkts. Die Analysenprobe wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmelzpunkt 101-102°C; Lit. ²³⁾ 102-103°C.

Analyse:

$C_{19}H_{16}O_3$

MG : 292.3

Gefunden:	C	78.13 %	H	5.55 %
Berechnet:	C	78.06 %	H	5.52 %

4-Methoxy-3-phenyl-2-naphthonitril (44)

Eine Lösung von 300 mg (1.03 mmol) 5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-3-carbonitril (43) in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde 5 h bei 30°C gerührt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand wurde an einer kurzen Säule (Kieselgel; Laufmittel Methylenchlorid) chromatographiert. Die zweite Fraktion enthielt nach Eindampfen im Vakuum 240 mg (90 %) kristallines (44), das aus

reichlich Methanol umkristallisiert wurde. Schmelzpunkt 153-154°C.

Analyse:

$C_{18}H_{13}NO$	MG :	259.31			
Gefunden:	C	83.19 %	H	4.94 %	N 5.16 %
Berechnet:	C	83.38 %	H	5.05 %	N 5.40 %

Thioessigsäure-S-[2,4-dimethoxy-3-phenyl-naphthyl-(1)-ester] (13)

In einem als Reaktionsgefäß dienenden, unter N_2 abgeschmolzenem Kernresonanzröhrchen wurden 444 mg (1.5 mmol) 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (8), gelöst in 1.5 ml Tetrachlorkohlenstoff (abs. und sauerstofffrei), 10 h im Thermostaten auf 90°C erhitzt. Danach war die Isomerisierung von (8) in 2.4-Dimethoxy-3-phenyl-1-thionaphthol (11) praktisch quantitativ abgelaufen, wie aus dem 1H -NMR-Spektrum der Probe hervorging. Das empfindliche (11) wurde sofort weiterverarbeitet. Zu diesem Zweck überführte man die schwach gelbe Lösung in einen kleinen Kolben. Nach dem Eindampfen im Hochvakuum erhitzte man den blaßgelben Rückstand unter N_2 in 20 ml N_2 -gesättigtem Acetanhydrid mit 1.5 g wasserfreiem Natriumacetat 4 h zum Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde auf Eis gegossen, wobei (13) nach kurzer Zeit erstarrte. Der fast farblose Feststoff wurde abgesaugt und nach dem Trocknen im Vakuum aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 400 mg (79 %) farblose feine Nadeln mit Schmelzpunkt 131-132°C; Lit. ⁵⁴⁾ 131-133°C.

Analyse:

$C_{20}H_{18}O_3S$	MG :	338.4		
Gefunden:	C	70.84 %	H	5.22 %
Berechnet:	C	70.98 %	H	5.36 %

Methyl-[2.4-dimethoxy-3-phenyl-naphthyl-(1)]-sulfid (16)

Eine wie bei (13) völlig isomerisierte Probe von 296 mg (1 mmol) 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (8) in 1.3 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde in einen kleinen Kolben überführt und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand löste man unter Stickstoff in 20 ml abs., N_2 -gesättigtem Tetrahydrofuran. Anschließend gab man 112 mg (1 mmol) Kalium-tert-butylat zu, wobei sich eine orangegelbe Lösung bildete, die 1 h gerührt wurde. Nach Hinzufügen von 0.1 ml (1 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester entfärbte sich die Lösung fast völlig, und das Kaliumsalz der Fluorsulfonsäure fiel aus. Man ließ noch 12 h rühren, goß dann auf 300 ml Eiswasser und extrahierte dreimal mit je 20 ml Methylenchlorid. Die vereinigten Auszüge wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend filtrierte man über eine kleine Säule (Kieselgel; Laufmittel Methylenchlorid). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum verblieben 200 mg (65 %) eines von selbst kristallisierenden Öls, das aus Methanol umkristallisiert wurde. Schmelzpunkt 60-61°C.

Analyse:

$C_{19}H_{18}O_2S$	MG :	310.42		
Gefunden:	C	73.70 %	H	5.86 %
Berechnet:	C	73.52 %	H	5.85 %

2-Acetoxy-4-methoxy-3-phenyl-1-thionaphthol (37)

1.0 g (3.08 mmol) 3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (34) wurden in 35 ml abs., N₂-gesättigtem Tetrachlorkohlensstoff unter N₂ als Schutzgas 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man ließ abkühlen und löste das nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene hellgelbe Öl in 10 ml stickstoffgesättigtem Methanol. Bei ca. -30°C kristallisierten innerhalb von 24 h 0.8 g (80 %) (37) in farblosen langen Nadeln aus. Schmelzpunkt 103-104°C.

Analyse:

C ₁₉ H ₁₆ O ₃ S	MG :	324.4	
Gefunden:	C	70.10 %	H 5.24 %
Berechnet:	C	70.35 %	H 4.97 %

Thioessigsäure-S-[2-acetoxy-4-methoxy-3-phenyl-naphthyl-(1)-ester] (38)

Eine Mischung von 0.5 g (1.54 mmol) 2-Acetoxy-4-methoxy-3-phenyl-1-thionaphthol (37) in 20 ml destilliertem, N₂-gesättigtem Acetanhydrid mit 1.3 g wasserfreiem Natriumacetat wurde 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen goß man auf Eis, saugte den Feststoff ab und wusch mit Wasser nach. Nach dem Trocknen im Vakuum erhielt man 470 mg (83 %) Rohprodukt. Umkristallisieren aus Methanol erbrachte bei 120-121°C schmelzende, farblose Kristalle. (38) war identisch mit dem nach Lit. ⁵⁴⁾ dargestellten Produkt. Mischschmelzpunkt 120-121°C.

Analyse:

$C_{21}H_{18}O_4S$

MG : 366.44

Gefunden: C 68.86 %

H 4.91 %

Berechnet: C 68.83 %

H 4.95 %

Methyl-[2-acetoxy-4-methoxy-3-phenyl-naphthyl-(1)]-sulfid (39)

500 mg (1.54 mmol) 2-Acetoxy-4-methoxy-3-phenyl-1-thionaphthol (37) wurde in 10 ml Äther gelöst. Dazu ließ man unter Stickstoff im Abstand von jeweils 1 h drei gleiche Teile einer aus insgesamt 5.0 g Nitrosomethylharnstoff hergestellten Diazomethan-Lösung ¹³²⁾ zufließen. Nachdem man noch 12 h gerührt hatte, entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und chromatographierte den Rückstand an einer Kieselgelsäule (100 x 2 cm) mit Benzol als Laufmittel. Die Hauptfraktion enthielt (39). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum blieben 270 mg (54 %) farbloses, von selbst kristallisierendes Produkt zurück. Es wurde aus Methanol umkristallisiert, und man erhielt farblose Nadelchen mit Schmelzpunkt 87-88°C.

Analyse:

$C_{20}H_{18}O_3S$

MG : 338.4

Gefunden: C 70.92 %

H 5.29 %

Berechnet: C 70.98 %

H 5.36 %

Photochemische Isomerisierung der 4-Phenyl-1-benzothiepine

2.7b-Dimethoxy-1-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen (14)

3.56 g (12 mmol) 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (8) in 300 ml reinem N_2 -gesättigtem Acetonitril oder Tetrahydrofuran wurden in der Zwangsumlaufapparatur bestrahlt, wobei die anfangs fast farblose Lösung (0.04 m) ständig von Reinststickstoff durchperlt und auf -20 bis -22°C Innentemperatur thermostatisiert wurde. Den Fortgang der Photo-Isomerisierung verfolgte man durch Probenentnahme (ca. 8 ml) und ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Abdampfrückstandes dieser Proben. Ein nach 10 h Bestrahlungsdauer aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum zeigte ausschließlich Absorptionen von (8) und (14) (Mengenverhältnis ca. 1:1). Die Belichtung wurde abgebrochen, das Lösungsmittel der nunmehr schwach gelben Lösung am Rotationsverdampfer bei $+30^\circ\text{C}$ abgezogen und das zurückbleibende gelbe Öl an einer, wegen der Empfindlichkeit von (8), auf $+7^\circ\text{C}$ gekühlten Kieselgelsäule (35 x 2.5 cm) mit Benzol chromatographiert. Durch Aufteilung des Eluats in Fraktionen von 30 ml konnte eine durch DC nachweisbare vollständige Trennung des zuerst eluierten Ausgangsmaterials (8) vom Photo-Isomeren (14) erreicht werden. Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erbrachte 1.5 g (42 %) (8) (Schmp. $83-84^\circ\text{C}$ aus Methanol) und 1.4 g (39 %) beim Anreiben durchkristallisierendes farbloses (14). Die aus Methanol umkristallisierte Analysenprobe von (14) schmolz bei $112-113^\circ\text{C}$.

Analyse:

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$

MG : 296.4

Gefunden:	C 72.98 %	H 5.45 %
Berechnet:	C 72.94 %	H 5.44 %

2.7b-Dimethoxy-2a-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[bl-1-benzothiophen (15)

In 300 ml abs. N_2 -gesättigtem Acetonitril wurden 2.3 (7.75 mmol) 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (8) und 500 mg (2.75 mmol) Benzophenon (aus Äthanol umkrist.) als Sensibilisator gelöst. Wie bei der Darstellung von (14) bestrahlte man diese Lösung 15 h in der Zwangsumlaufapparatur bei $-20^{\circ}C$ bis $-22^{\circ}C$. Danach zeigte das 1H -NMR-Spektrum einer Probe nur Signale von (15). Man zog das Lösungsmittel im Vakuum ab, löste das gelbliche Öl in 30 ml Isopropanol/3 ml Wasser und versetzte mit 140 mg (3.7 mmol) Natriumborarat. Der Ansatz wurde 12 h gerührt und anschließend in 100 ml Wasser gegossen. Ausschütteln mit Methylenchlorid, Trocknung des Extraktes über Magnesiumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erbrachte ein Öl, das zur Abtrennung des Benzhydrols an einer Kieselgelsäule (80 x 2 cm) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert wurde. Die vorauslaufende Zone enthielt (15), das nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum beim Anreiben mit Methanol kristallisierte. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhielt man 1.6 g (70 %) farbloses (15). Eine erneut umkristallisierte Analysenprobe hatte einen Schmelzpunkt von $81-82^{\circ}C$.

Analyse:

$C_{18}H_{16}O_2S$ MG : 296.4

Gefunden:	C 72.88 %	H 5.31 %
Berechnet:	C 72.94 %	H 5.44 %

7b-Methoxy-1-phenyl-2a,7b-dihydro-cyclobuta[bl]-1-benzo-
thiophen (32)

Unter Bestrahlungsbedingungen wie bei (14) erhielt man aus 3.2 g (12 mmol) 5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (30) nach Einengung der Lösung ein hellgelbes Öl. Eine zur ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung entnommene Probe zeigte, daß jeweils zur Hälfte das Edukt (30) und das Photo-Isomere (32) vorlagen. Letzteres wurde bei der anschließenden Chromatographie an einer Kieselgelsäule (70 x 2.5 cm) bei $+7^\circ\text{C}$ mit Benzol nach dem Austritt von (30) eluiert. Eindampfen der beiden Fraktionen im Vakuum erbrachte 1.25 g (39 %) unverändertes (30) (Schmp. $79-81^\circ\text{C}$ aus Methanol) und (32), 1.28 g (40 %), als farbloses Öl, das unter Erwärmen in 20 ml Methanol gelöst wurde. Die Kristallisation von (32) erfolgte aus der methanolischen Lösung nach einigen Wochen bei -26 bis -30°C . Schmelzpunkt $60-61^\circ\text{C}$.

Analyse:

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OS}$

MG : 266.36

Gefunden: C 76.66 % H 5.21 %

Berechnet: C 76.66 % H 5.30 %

7b-Methoxy-2a-phenyl-2a,7b-dihydro-cyclobuta[bl]-1-benzo-
thiophen (33)

478 mg (1.8 mmol) 5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (30) und 162 mg Benzophenon als Sensibilisator wurden zu gleichen Teilen auf zwei NMR-Röhrchen verteilt und in jeweils 1.5 ml reinem Aceton gelöst. Die Lösungen sättigte man mit Stickstoff nach der Freeze-pump-thaw-Methode und bestrahlte sie 80 h

bei 0-4°C (Wasserbadtemperatur). Nach dieser Zeit waren ^1H -NMR-spektroskopisch weder (30) noch (32) mehr nachzuweisen. Die vereinigten Lösungen wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der gelbe ölige Rückstand an Kieselgel (Säule 35 x 2 cm) mit Benzol chromatographiert. (33) wurde zuerst eluiert. Abdampfen des Lösungsmittels hinterließ 370 mg (77 %) fast farbloses Öl, das beim Anreiben mit Methanol nach einigen Tagen bei -30°C durchkristallisierte. Farblose schuppige Kristalle, nach mehrmaligem Umkristallisieren bis zum konstanten Schmelzpunkt von 54-55°C.

Analyse:

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OS}$	MG :	266.36	
Gefunden:	C	76.64 %	H 5.20 %
Berechnet:	C	76.66 %	H 5.30 %

2-Acetoxy-7b-methoxy-1-phenyl-2a,7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen (41)

Eine Lösung von 3.89 (12 mmol) 3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (34) in 300 ml N_2 -gesättigtem reinem Tetrahydrofuran wurde wie bei (14) 29 h bestrahlt. ^1H -NMR-spektroskopisch lagen nach dieser Zeit neben Ausgangsmaterial ca. 50 % Photoisomeres (41) vor. Die Bestrahlung wurde abgebrochen, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei +30°C abgezogen, der Rückstand in 20 ml Methanol gelöst und durch Animpfen 1.2 g (31 %) (34) (Schmp. 88°C) kristallisiert. Im DC (Benzol) haben (34) und (41) gleichen R_f -Wert. Nach Eindampfen des Filtrats im Vakuum wurde das zurückbleibende Öl in 40 ml Tetra-chlorkohlenstoff 4 h zum Rückfluß erhitzt. Das dabei aus (34) nahezu quantitativ entstandene 2-Acetoxy-4-methoxy-3-phenyl-

1-thionaphthol (38) wurde von (41) nach Abkühlen der Lösung und Abdampfen des Lösungsmittels durch Säulenchromatographie (70 x 2 cm) an Kieselgel abgetrennt. Mit Benzol als Laufmittel eluierte man (41) zuerst. Das gesammelte Eluat wurde im Vakuum eingedampft und man erhielt 1.1 g (28 %) kristallines (41). Aus Methanol farblose Nadeln mit Schmelzpunkt 131-132°C.

Analyse:

$C_{19}H_{16}O_3S$

MG : 324.4

Gefunden:	C 70.26 %	H 4.94 %
Berechnet:	C 70.35 %	H 4.97 %

2-Acetoxy-7b-methoxy-2a-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen (42)

a) Direkte Belichtung von (34):

3.89 g (12 mmol) 3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiopin (34) in 300 ml N_2 -gesättigtem Tetrahydrofuran wurden in der Zwangsumlaufapparatur wie bei (14) 100 h belichtet. Danach verdampfte man das Lösungsmittel im Vakuum und unterzog das braune Öl einer Säulenfiltration über Kieselgel mit Benzol als Laufmittel. Abdampfen im Vakuum hinterließ 3.2 g (82 %) von selbst erstarrendes farbloses (42). Schmelzpunkt 114-115°C aus Methanol.

b) Sensibilisierte Belichtung von (34):

488 mg (1.5 mmol) (34) wurden auf zwei NMR-Röhrchen verteilt und in reinem Acetonitril zu 0.5 molaren Lösungen gelöst. Anschließend gab man jeweils Benzophenon zu, bis die Lösungen 0.1 molar an Benzophenon waren und **bestrahlte** wie bei (33) 45 h bei einer Temperatur von 3-5°C. Nach dem Aufarbeiten wie unter a) erhielt man 410 mg (84 %) kristallines Rohprodukt, das von Resten des Sensibilisators durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol gereinigt wurde. Schmelzpunkt 114-115°C,

keine Depression im Gemisch mit dem nach a) dargestellten (42).

Analyse:

$C_{19}H_{16}O_3S$	MG :	324.4		
Gefunden:	C	70.33 %	H	5.02 %
Berechnet:	C	70.35 %	H	4.97 %

7b-Methoxy-1-phenyl-2a,7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-2-carbonitril (45)

3.5 g (12 mmol) 5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-3-carbonitril (43) wurden bei $-5^{\circ}C$ in 300 ml N_2 -gesättigtem reinem Acetonitril gelöst und die farblose Lösung wie bei (14) bestrahlt, bis das 1H -NMR-Spektrum ($-5^{\circ}C$) einer dem Bestrahlungsgut entnommenen Probe die praktisch vollständige Umlagerung von (43) in (45) anzeigte (ca. 45 min). Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum ergab ein beim Anreiben kristallin erstarrendes Öl. Es wurde durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt. Man erhielt 2.7 g (77 %), farblose Kristalle mit Schmelzpunkt $115-116^{\circ}C$.

Analyse:

$C_{18}H_{15}NOS$	MG :	291.37		
Gefunden:	C	74.22 %	H	4.32 %
			N	4.97 %
Berechnet	C	74.20 %	H	4.50 %
			N	4.80 %

7b-Methoxy-2a-phenyl-2a,7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-2-carbonitril (46)

1.75 g (6 mmol) 5-Methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-3-carbonitril

(43), gelöst in 300 ml N_2 -gesättigtem Tetrahydrofuran ($-5^{\circ}C$), wurden wie bei der Darstellung von (45) bestrahlt, bis 1H -NMR-spektroskopisch nach 6 h nur (46) nachzuweisen war. Das nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum zurückbleibende gelbbraune Öl wurde über eine Kieselgelsäule mit Methylenchlorid als Laufmittel filtriert. Eindampfen des Eluats im Vakuum führte zu 1.4 g (80 %) eines von selbst kristallisierenden Öles. Eine aus Methanol umkristallisierte Analysenprobe schmolz bei $103-104^{\circ}C$.

Analyse:

$C_{18}H_{13}NOS$

MG : 291.37

Gefunden:	C	73.97 %	H	4.42 %	N	4.65 %
Berechnet:	C	74.20 %	H	4.50 %	N	4.80 %

Oxidation der Photo-Isomeren von 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiopin, (14) und (15), zu Sulfoxiden und Sulfonen

2.7b-Dimethoxy-1-phenyl-2ar.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-3c-oxid (cis-17)

Es wurden 296 mg (1 mmol) 2.7b-Dimethoxy-1-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen (14) in 20 ml abs. Methylenchlorid mit 192 mg (1 mmol) m-Chlorperbenzoesäure (90%ig) in 20 ml abs. Methylenchlorid in der üblichen Weise (s. (7)) umgesetzt. Nach 24 h arbeitete man mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser auf, trocknete die farblose Lösung über Magnesiumsulfat und erhielt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum 260 mg (83 %) von selbst kristallin anfallendes (cis-17). Die aus Methanol umkristallisierte Analysenprobe schmolz bei 158-160°C.

Analyse:

$C_{18}H_{16}O_3S$	MG :	312.39	
Gefunden:	C	68.95 %	H 5.16 %
Berechnet:	C	69.21 %	H 5.16 %

2.7b-Dimethoxy-1-phenyl-2ar.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-3t-oxid (trans-17)

Unter Schutzgas (N_2) wurden 312 mg (1 mmol) 2.7b-Dimethoxy-1-phenyl-2ar.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-3c-oxid (cis-17) in 20 ml abs. Methylenchlorid gelöst. Dazu ließ man 569 mg (10 mmol, 0.95 ml) Fluorsulfonsäure-methylester einfließen und hielt die schwach gelbe Lösung 12 d auf ca. -30°C.

Nach dem Anwärmen auf Raumtemperatur verdünnte man mit 30 ml Methylenchlorid, gab 40 ml Wasser zu und titrierte langsam mit 0.1 n Natronlauge (Phenolphthalein). Man verdünnte erneut mit 30 ml Methylenchlorid, trennte die organische Phase ab und wusch sie mehrmals mit gesättigter Kochsalzlösung. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 280 mg (90 %) rohes (trans-17), das von Resten des Ausgangsmaterials durch präparative Schichtchromatographie (1-Platte; Laufmittel Methylenchlorid) gereinigt wurde. Man verwarf das untere Drittel der Hauptzone und eluierte den restlichen Teil mit Methanol unter Eiskühlung. Nach Einengen des Eluats im Vakuum, Aufnahme des Rückstandes in Methylenchlorid, Waschen der Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung, Trocknen über Magnesiumsulfat und anschließendem Eindampfen im Vakuum erhielt man 180 mg (58 %) beim Anreiben kristallin anfallendes (trans-17), das durch Umkristallisieren aus Methanol weiter gereinigt wurde. Schmelzpunkt 153-154°C.

Analyse:

$C_{18}H_{16}O_3S$	MG :	312.39	
Gefunden:	C	69.02 %	H 5.22 %
Berechnet:	C	69.21 %	H 5.16 %

2,7b-Dimethoxy-1-phenyl-2a,7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-3,3-dioxid (18)

a) Aus (14) mit m-Chlorperbenzoesäure (Molverh. 1:2):

207 mg (0.7 mmol) 2,7b-Dimethoxy-1-phenyl-2a,7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen (14) in 20 ml Methylenchlorid wurden mit 270 mg (1.4 mmol) m-Chlorperbenzoesäure (90%ig) in 35 ml Methylenchlorid bei -15°C oxidiert. Nach 20 h arbeitete man

mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser auf. Eindampfen der mit Magnesiumsulfat getrockneten Lösung ergab 200 mg (87 %) rohes kristallines (18), das durch präparative Schichtchromatographie (1 Platte; Laufmittel Methylenchlorid) gereinigt wurde. Aufarbeitung der Hauptzone wie bei (trans-17) erbrachte 160 mg (70 %) (18). Die Analysenprobe wurde aus reichlich Methanol umkristallisiert. Schmelzpunkt 142-143°C.

Analyse:

$C_{18}H_{16}O_4S$	MG :	328.39		
Gefunden:	C	65.54 %	H	4.88 %
Berechnet:	C	65.84 %	H	4.91 %

b) Aus (trans-17) mit m-Chlorperbenzoesäure (Molverh. 1:1):

Wie unter a) wurden 94 mg (0.3 mmol) 2.7b-Dimethoxy-1-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-3t-oxid (trans-17) mit 58 mg (0.3 mmol) m-Chlorperbenzoesäure in jeweils 15 ml abs. Methylenchlorid umgesetzt und chromatographisch aufgearbeitet. 45 mg (48 %) kristallines (18) mit Schmelzpunkt 142-143°C, im Gemisch mit dem unter a) beschriebenen Produkt 142-143°C

Analyse:

$C_{18}H_{16}O_4S$	MG :	328.39		
Gefunden:	C	65.65 %	H	4.72 %
Berechnet:	C	65.84 %	H	4.91 %

2.7b-Dimethoxy-2a-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-3-oxid (cis-19)/(trans-19)

503 mg (1.7 mmol) 2.7b-Dimethoxy-2a-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen (15) in 40 ml abs. Methylen-

chlorid wurden mit 327 mg (1.7 mmol) m-Chlorperbenzoesäure (90%ig) in 40 ml abs. Methylenchlorid bei -10°C 12 h umgesetzt. Nach Aufarbeitung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Kochsalzlösung, Trocknen der Lösung über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verblieben 440 mg (83 %) eines Öles, das ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbar die beiden diastereomeren Sulfoxide von (15) und eine weitere nicht identifizierte Verbindung im relativen Verhältnis ca. 4:1:2 enthielt. Versuche zur Trennung des Gemisches durch fraktionierte Kristallisation oder durch Chromatographie schlugen fehl.

2.7b-Dimethoxy-2a-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-3,3-dioxid (20)

Wie bei (18) oxidierte man 296 mg (1 mmol) 2.7b-Dimethoxy-2a-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen (15) in 25 ml abs. Methylenchlorid mit 384 mg (2 mmol) m-Chlorperbenzoesäure (90%ig) in 40 ml abs. Methylenchlorid 20 h bei -10°C und arbeitete wie üblich auf. Nach Eindampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 250 mg (84 %) kristallines (20), das durch präparative Schichtchromatographie (1 Platte; Laufmittel Methylenchlorid) gereinigt wurde. Aufarbeitung der Hauptzone wie bei (trans-17) lieferte 200 mg (61 %) farbloses (20). Schmelzpunkt $133\text{--}135^{\circ}\text{C}$ (aus Äthanol).

Analyse:

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$

MG : 328.39

Gefunden:	C 66.04 %	H 4.86 %
Berechnet:	C 65.84 %	H 4.91 %

Photo-Umlagerung von 3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid

2.7b-Dimethoxy-1-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophen-3,3-dioxid (18)

2.5 g (8 mmol) 3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (9) in 300 ml reinem N_2 -gesättigtem Acetonitril wurden bei -20 bis -22°C Innentemperatur in der Zwangsumlaufapparatur 15 min bestrahlt, wobei ständig ein schwacher Stickstoffstrom durch die 0.027 m Lösung geschickt wurde. Der Abbruch der Belichtung erfolgte zu einem Zeitpunkt, an dem gemäß dem 1H -NMR-Spektrum einer Probe ca. 35 % von (9) in ein Gemisch aus (cis-17) und (trans-17) (ca. 2:1) umgelagert waren, ohne daß jedoch bereits eine erneute Isomerisierung der Primärprodukte in nennenswertem Ausmaß eingetreten wäre. Man engte die schwach gelbe Lösung im Vakuum bei +25°C auf ein Volumen von 10 ml ein und kühlte das Konzentrat kurze Zeit im Eisbad wobei 0.9 g Edukt (Schmp. 105°C) auskristallisierten. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende gelbe Öl in 70 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff 1.5 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand an einer kurzen Säule (Kieselgel; Laufmittel Methylenchlorid) chromatographiert. Das in der weit vorausschreitenden Zone enthaltene 1,3-Dimethoxy-2-phenyl-naphthalin (12) wurde so quantitativ abgetrennt. Anschließende Eluierung mit Methylenchlorid/Methanol (10:1) lieferte nach Abziehen des Lösungsmittels, zuletzt im Hochvakuum bei 60°C, 0.71 g (28 %) rohes cis-/trans-(17) als gelbes Öl. Das Sulfoxid-Gemisch wurde in 50 ml abs. Methylenchlorid mit 441 mg (2.3 mmol) m-Chlorperbenzoesäure (90%ig) in 50 ml abs. Methylenchlorid 20 h bei -15°C gerührt. Nach dem Neu-

tralwaschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Kochsalzlösung und Trocknen über Magnesiumsulfat wurde die eingeeengte Lösung über eine Kieselgelsäule mit Methylenchlorid filtriert. Man erhielt nach Eindampfen des Eluats im Vakuum und Anreiben mit Methanol 500 mg (20 %) kristallines (18) mit Schmelzpunkt 142-143°C, identisch mit dem aus (14) erhaltenen Sulfon. Mischschmelzpunkt 142-143°C.

Analyse:

C₁₈H₁₆O₄S

MG : 328.39

Gefunden: C 65.61 % H 4.84 %

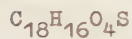
Berechnet: C 65.84 % H 4.91 %

2.7b-Dimethoxy-3a-phenyl-2a.7b-dihydro-cyclobuta[bl]-1-benzothiophen-3.3-dioxid (20)

2.5 g (8 mmol) 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (9) in 300 ml N₂-gesättigtem Acetonitril wurden wie vorstehend 9 h bei -20 bis -22°C bestrahlt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum löste man den öligen Rückstand in 80 ml abs. Methylenchlorid, ließ bei -10°C unter N₂ als Schutzgas und Rühren 1.53 g (8 mmol) m-Chlorperbenzoesäure (90%ig) in 80 ml abs. Methylenchlorid zutropfen und rührte 20 h bei -10°C. Anschließend wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Kochsalzlösung aufgearbeitet und die gelbe Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Eindampfen im Vakuum ergab ein Öl, das dem ¹H-NMR-Spektrum zufolge mindestens 60 % (20) enthielt. Man löste den Rückstand in 10 ml Methanol und hielt die Lösung 5 h bei 0°C; danach hatten sich 875 mg (35 %) praktisch reines (20) kristallin abgeschieden. Es wurde mit Methylenchlorid über eine kurze Kieselgelsäule filtriert

und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln mit Schmelzpunkt 133-135°C, keine Depression mit dem aus (15) dargestellten Sulfon.

Analyse:



MG : 328.39

Gefunden: C 65.79 %

H 4.67 %

Berechnet: C 65.84 %

H 4.91 %

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) Zusammenfassungen siehe:
E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967);
Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967); K. Hafner,
Angew. Chem. 75, 1041 (1963); Angew. Chem. internat. Edit.
3, 165 (1964); G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew.
Chem. internat. Edit. 6, 402 (1967); L. A. Paquette, Angew.
Chem. 83, 11 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 11
(1971); L. A. Paquette in P. Snyder: Nöbenzenoid Aromatics.
Academic Press, New York 1969, Vol. I, S. 249 ff.
- 2) T. J. Barton, M. O. Matz u. R. G. Zika, J. Org. Chem. 37,
552 (1972).
- 3) H. J. Kuhn u. K. Gollnick, Tetrahedron Lett., 1909 (1972);
Chem. Ber. 106, 674 (1973).
- 4) H. Wynberg u. R. Helder, Tetrahedron Lett., 3647 (1972).
- 5) D. N. Reinhoudt u. C. G. Kouwenhoven, Tetrahedron 30, 2093
(1974); Chem. Comm., 1233 (1972).
- 6) J. M. Hoffman, Jr. u. R. H. Schlessinger, J. Amer. Chem.
Soc. 92, 5263 (1970).
- 7) M. A.-F. Elkaschef, F. M. E. Abdel-Meyeid u. A. A. Elbar-
bary, Tetrahedron 30, 4113 (1974).
- 8) R. Grigg, R. Hayes u. J. L. Jackson, Chem. Comm., 1167
(1969).
- 9) G. P. Scott, J. Amer. Chem. Soc. 75, 6332 (1953).
- 10) K. Dimroth u. G. Lenke, Angew. Chem. 68, 519 (1953);
Chem. Ber. 89, 2608 (1956).

- 11) A. Schönberg u. M. B. E. Fayed, J. Org. Chem. 23, 104 (1958).
- 12) K. Nakasuji, K. Kawamura, T. Ishira u. I. Murata, Angew. Chem. 88, 650 (1976); Angew. Chem. internat. Edit. 15, 611 (1976).
- 13) E. D. Bergmann u. M. Rabinovitz, J. Org. Chem. 25, 828 (1960).
- 14) J. D. Loudon, A. D. B. Sloan u. A. Summers, J. Chem. Soc., 3814 (1957).
- 15) M. M. Urberg u. E. T. Kaiser, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5931 (1967).
- 16) J. D. Loudon u. A. D. B. Sloan, J. Chem. Soc., 3262 (1962).
- 17) R. H. Schlessinger u. G. S. Ponticello, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7138 (1967).
- 18) R. Kreher, H. Möller u. P. H. Wagner, Angew. Chem. 88, 419 (1976); Angew. Chem. internat. Edit. 15, 382 (1976).
- 19) R. H. Schlessinger u. G. S. Ponticello, Tetrahedron Lett., 4361 (1969).
- 20) U. Eisner u. Th. Krishnamurthy, Internat. J. Sulfur Chem. (B) 6, 269 (1971).
- 21) H. Hofmann u. H. Westernacher, Angew. Chem. 78, 980 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 958 (1966); Chem. Ber. 102, 205 (1969).
- 22) H. Hofmann, B. Meyer u. P. Hofmann, Angew. Chem. 84, 477 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 423 (1972); P. Hofmann, unveröffentlicht.
- 23) H. Hofmann, H.-J. Haberstroh, B. Appler, B. Meyer u. H. Herterich, Chem. Ber. 108, 3596 (1975).
- 24) D. N. Reinhoudt u. C. G. Kouwenhoven, Chem. Comm., 1232 (1972); Tetrahedron 30, 2431 (1974).
- 25) I. Murata u. T. Tatsuoaka, Tetrahedron Lett., 2697 (1975).

- 26) V. J. Traynelis, Y. Yoshikawa, J. C. Sih u. L. J. Miller, J. Org. Chem. 38, 3978 (1973).
- 27) I. Murata, T. Tatsuoaka u. Y. Sugihara, Angew. Chem. 86, 161 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 142 (1974).
- 28) M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. Mc Graw-Hill, New York 1969, S. 153 ff.
- 29) B. A. Hess, Jr. u. L. J. Schaad, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3907 (1973).
- 30) M. J. S. Dewar u. N. Trinajstić, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1453 (1970).
- 31) I. C. Paul, S. M. Johnson, L. A. Paquette, J. H. Barrett u. R. J. Haluska, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5023 (1968).
- 32) H. J. Lindner u. B. v. Gross, Chem. Ber. 105, 434 (1972).
- 33) H. Günther, Ali Shyokh, D. Cremer u. K. H. Frisch, Tetrahedron Lett., 781 (1974).
- 34) N. Yasuoka, Y. Kai, N. Kasai, T. Tatsuoaka u. I. Murata, Angew. Chem. 88, 295 (1976); Angew. Chem. internat. Edit. 15, 297 (1976).
- 35) T. D. Sakore, R. H. Schlessinger u. H. M. Sobell, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3995 (1969); R. Gleiter, E. Schmidt, P. Johnson u. D. O. Cowan, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2860 (1973).
- 36) M. Nögrádi, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, Chem. Comm. 158 (1970); A. P. Downing, W. D. Ollis, M. Nögrádi u. I. O. Sutherland: "Aromaticity - Pseudo-Aromaticity - Antiaromaticity", The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry III, Jerusalem 1971, Academic Press Inc., New York, S. 296 ff.
- 37) R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbital-symmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 38) K. Fukui: Theory of Orientation and Stereoselection. Springer Verlag, Berlin 1970.

- 39) M. J. S. Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 761 (1971).
- 40) Zuerst beschrieben: H. Hofmann u. H. Westernacher, Angew. Chem. 79, 238 (1967); s. auch Dissertation B. Meyer, Universität Erlangen 1973.
- 41) H. Hofmann u. B. Meyer, Tetrahedron Lett., 4597 (1972); Lit. 24), 27), 54).
- 42) E. L. Eliel: Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 326.
- 43) H. Hofmann, Angew. Chem. 77, 864 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 872 (1965); H. Hofmann, H. Westernacher u. H.-J. Haberstroh, Chem. Ber. 102, 2595 (1969); Dissertation P. Hofmann, Universität Erlangen 1973.
- 44) R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 824 (1968).
- 45) H. Hofmann u. P. Hofmann, Tetrahedron Lett., 4055 (1971); Liebigs Ann. Chem., 1977, im Druck.
- 46) W. L. Mock, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1281 (1967).
- 47) A. Trifunac u. E. T. Kaiser, J. Phys. Chem. 74, 2236 (1970).
- 48) E. Mueller u. G. Zountsas, Chem.-Ztg. 98, 41 (1974).
- 49) H. Hofmann u. H. Gaube, Angew. Chem. 87, 843 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 812 (1975).
- 50) W.-D. Stohrer, Chem. Ber. 106, 970 (1973).
- 51) V. J. Traynelis, Y. Yoshikawa u. S. M. Tarka, J. Org. Chem. 38, 3986 (1973).
- 52) V. J. Traynelis u. D. M. Borgnaes, J. Org. Chem. 37, 3824 (1972).
- 53) Dissertation H. Westernacher, Universität Erlangen 1968.
- 54) Dissertation B. Meyer, Universität Erlangen 1973.

- 55) H. Hofmann u. R. Heidrich, unveröffentlicht.
- 56) A. R. Katritzky u. R. D. Topson, Angew. Chem. 82, 106 (1970).
- 57) H. Hofmann u. P. Hofmann, unveröffentlicht.
- 58) Diplomarbeit H. Gaube, Universität Erlangen 1974.
- 59) H. Günther: NMR-Spektroskopie. Thieme, Stuttgart 1973, S. 42 f.
- 60) H. Hofmann u. P. Hofmann, Chem. Ber. 106, 3571 (1973).
- 61) Tse-Lok Ho: The Hard Soft Acid Bases (HSAB) Principle and Organic Chemistry, Chem. Rev. 75, 1 (1975).
- 62) R. Gompper, Angew. Chem. 76, 412 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 560 (1964).
- 63) R. Kuhn u. H. Trischmann, Liebigs Ann. Chem. 611, 117 (1958).
- 64) G. J. Heiszwolf u. H. Kloosterziel, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 89, 1153 (1970).
- 65) P. W. Schenk u. R. Steudel, Angew. Chem. 77, 437 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 402 (1965).
- 66) W. Steglich u. G. Höfle, Angew. Chem. 81, 1001 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 981 (1969).
- 67) Z. Zubovics u. H. Wittmann, Liebigs Ann. Chem. 765, 15 (1972).
- 68) G. J. Kasperek u. T. C. Bruice, J. Amer. Chem. Soc. 94, 198 (1972); G. J. Kasperek u. T. C. Bruice, H. Yagi, N. Kaubisch u. D. M. Jerina, ibid., 7876 (1972).
- 69) G. Guroff, J. W. Daly, D. M. Jerina, J. Renson, B. Witkop u. S. Udenfriend, Science 157, 1524 (1967).
- 70) H. Hofmann u. P. Hofmann, Liebigs Ann. Chem., 1797 (1975).
- 71) E. Vogel u. F.-G. Klärner, Angew. Chem. 80, 402 (1968).
- 72) H. Günther, R. Schubart u. E. Vogel, Z. Naturforsch. 22 b, 25 (1967).

- 73) W.-D. Stohrer u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 84, 820 (1972).
- 74) H. Günther, Tetrahedron Lett., 5173 (1970).
- 75) E. Vogel, E. Schmidbauer u. H.-J. Altenbach, Angew. Chem. 86, 818 (1974).
- 76) G. E. Hartzell u. J. N. Paige, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2616 (1966).
- 77) D. M. Lemal u. P. Chao, J. Amer. Chem. Soc. 95, 922 (1973); R. M. Dodson u. J. P. Nelson, Chem. Comm., 1159 (1969).
- 78) E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); F. Sondheimer u. A. Shani, J. Amer. Chem. Soc. 79, 429 (1964).
- 79) JEOL, NMR-Instructions, Vol. I, Tokyo.
- 80) M. J. S. Dewar u. N. Trinajstić, Tetrahedron 26, 4269 (1970).
- 81) E. Heilbronner u. H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 82) H. Güsten, L. Klasinc u. T. Tóth: J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 8, 417 (1976), Elsevier, Amsterdam.
- 83) Dissertation A. Molnar, Erlangen, in Vorbereitung.
- 84) H. Hofmann, R. Böhm u. E. Wilhelm, Chem. Ber. 1977, im Druck.
- 85) H. L. Ammon, P. H. Watts u. J. M. Stewart, Acta Cryst. B 26, 1079 (1970).
- 86) Lit. 42), S. 187.
- 87) Dreiding-Modelle, Fa. Büchi, Flawil, Schweiz.
- 88) Y. L. Chow, J. N. S. Tam u. J. E. Blier, Chem. Comm., 1604 (1970).

- 89) C. K. Bradsher u. D. F. Lohr, Jr., J. Org. Chem. 31, 978 (1966). C. K. Bradsher u. J. W. McDonald, *ibid.*, 4475, 4478, 4482 (1962).
- 90) A. Schöberl u. A. Wagner in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1955, Bd. IV, S. 116.
- 91) H. Suhr: Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Springer, Berlin 1965, S. 135.
- 92) F. Duus, P. Jakobson u. S.-O. Lawesson, Tetrahedron 24, 5323 (1968).
- 93) D. H. Williams u. I. Fleming: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1968, S. 67.
- 94) Diplomarbeit H. Heidrich, Universität Erlangen 1976.
- 95) C. D. Nenitzescu in Carbonium Ions (G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer), Bd. I, S. 20, Wiley Interscience, N. Y. 1968.
- 96) D. Bethell u. V. Gold: Carbonium Ions, S. 139, Academic Press, New York 1967.
- 97) B. Miller in Mechanisms of Molecular Migrations (B. S. Thyagarajan), 1. Aufl., Bd. I, S. 247, Wiley Interscience, New York 1968.
- 98) H. Dürr in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1975, Bd. 4/5b, S. 1008.
- 99) D. C. Neckers, J. H. Dopfer u. H. Wynberg, Tetrahedron Lett., 2913 (1969); J. H. Dopfer u. D. C. Neckers, J. Org. Chem. 3755 (1971).
- 100) W. H. F. Sasse, P. J. Collin u. D. B. Roberts, Tetrahedron Lett., 4791 (1969).
- 101) K. Mislow, M. Axelrod, D. R. Rayner, H. Gotthardt, L. M. Coyne u. G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 87 4958 (1965).
- 102) Lit. 99), S. 1032 ff.

- 103) H. Meier in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1975, Bd. 4/5a S.271.
- 104) T. Kobayashi, T. Hirai, J. Tsunetsugu, H. Hayashi u. T. Nozoe, Tetrahedron 31, 1483 (1975).
- 105) G. Jones, II, u. L. J. Turbini, J. Org. Chem. 41, 2362 (1976) u. dort zitierte Literatur.
- 106) G. Kan, M. T. Thomas u. V. Snieckus, Chem. Comm., 1022 (1971).
- 107) T. Tezuka, C. Seshimoto u. T. Mukai, Chem. Comm., 373 (1974).
- 108) H. C. Longuet-Higgins u. W. E. Abrahamson, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2045 (1965).
- 109) W. T. A. M. van der Lugt u. L. J. Oosterhoff, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6042 (1969).
- 110) D. Grimbert, G. Segal u. A. Devaquet, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6629 (1975).
- 111) R. Srinivasan, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4141 (1962).
- 112) Hersteller: Otto Fritz GmbH NORMAG, Hofheim/Taunus.
- 113) Fa. Original Hanau Quarzlampen GmbH.
- 114) W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola, G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4537 (1964).
- 115) C. R. Johnson, H. Diefenbach, J. E. Keiser u. J. C. Sharp, Tetrahedron 25, 5649 (1969).
- 116) A. G. Anastassiou u. B. Y.-H. Chao, J. Amer. Chem. Soc. 97, 1124 (1975).
- 117) R. D. G. Cooper, P. V. DeMarco, D. O. Spry, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1528 (1969); D. H. R. Barton, F. Comer, P. G. Sammes, ibid., 1529; R. A. Archer u. P. V. DeMarco, ibid., 1530.
- 118) R. R. Fraser u. Y. Y. Wigfield, Chem. Comm., 1471 (1970).

- 119) A. G. Schultz u. R. H. Schlessinger, Chem. Comm. 1294 (1970).
- 120) R. F. Borkman u. D. R. Kearns, Chem. Comm., 446 (1966).
- 121) P. A. Grieco, Chem. Comm., 702 (1972) u. dort angegebene Literatur.
- 122) Y. Makisumi, S. Takada u. Y. Matsukura, Chem. Comm., 850 (1974).
- 123) Lit. 59), S. 113.
- 124) E. A. Hill u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2047 (1967).
- 125) C. N. R. Rao: Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic Press, New York 1963.
- 126) Lit. 93), S. 68.
- 127) H. H. Jaffé u. M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York 1962.
- 128) Lit. 23); (5) kann aus Methanol kristallisiert werden, Schmelzpunkt 43-44°C.
- 129) M. G. Ahmed, R. W. Alder, G. H. James, M. L. Sinnöt u. M. C. Whiting, Chem. Comm., 1533 (1968).
- 130) R. N. McDonald, Org. Synth. 50, 15 (1970).
- 131) J. A. Riddick u. W. B. Bunger, Organic Solvents, 3rd Ed., in: Techniques of Chemistry, A. Weissberger Ed., Vol. II, Interscience, New York 1970, S. 798.
- 132) Organicum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967, S. 528.

L e b e n s l a u f

Helmut G. G a u b e

geboren am 1. September 1944 in Zwickau/Sachsen.

1955 - 1965 Gymnasium in Nürnberg, Reifezeugnis des Hans-Sachs-Gymnasiums vom 20. Juli 1965.

1962/63 beurlaubt zum Schulbesuch in Alabama, U.S.A. im Rahmen des internationalen Schüleraustausches.

1965 - 1967 Wehrdienst

Ab Wintersemester 1967/68 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplom-Chemiker-Vorprüfung am 26. Mai 1970.

Abschluß der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 6. März 1974, zuvor Diplom-Hauptexamen im November 1972 und anschließend Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Hofmann.

Seit April 1974 Ausführung der Doktorarbeit.

Ab 1. Januar 1973 studentische, danach ab 1. Mai 1974 wissenschaftliche Hilfskraft. Seit 1. Juni 1974 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Organische Chemie I in Erlangen.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990